

**Synthese chromophorverkürzter Farbstoffe mit neuartigem
heterocyclischen Grundgerüst auf der Basis 3,4-disubstituierter
Pyridine**

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen
Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von
Axel Reisner
aus Wolfenbüttel

1. Referent: Prof. Dr. W. Grahn

2. Referent: Prof. Dr. S. Laschat

eingereicht am: 22. November 1999

mündliche Prüfung (Disputation) am: 16. Februar 2000

Jahr der Veröffentlichung: 2000

Vorabveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Betreuer der Arbeit in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Tagungsbeitrag:

A. Reisner, W. Grahn: Synthesis of Oxygen-Stable 3,6-Diaza-(thio)-xanthylium Dyes as New Heterocyclic Colorants via 4-Lithio-Pyridines; Posterbeitrag auf dem XVIIth European Colloquium on Heterocyclic Chemistry; Regensburg; 6.10. - 9.10.1996.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1993 bis Dezember 1996 am Institut für Organische Chemie an der Technischen Universität Braunschweig unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Grahn angefertigt.

Herrn Prof. Dr. W. Grahn danke ich für die Überlassung des Themas, die gute Zusammenarbeit, anregende Diskussionen und die stete Förderung meiner Arbeit.

Haftungsausschluß

Dieses Werk richtet sich an Fachleute. Der Benutzer muß daher wissen, daß bereits der Umgang mit Chemikalien eine Gefährdung mit sich bringt. Dieses gilt insbesondere für die Toxizitäten und andere gefährliche Eigenschaften der aufgeführten Chemikalien und Zubereitungen, sowie ggf. deren Entsorgung. Eigenschaften und Gefahren der Chemikalien und Zubereitungen sind nicht Gegenstand dieser Arbeit und werden daher auch nicht ausdrücklich erwähnt. Dennoch sollte sich jeder Leser darüber im klaren sein, daß die verwendeten Chemikalien grundsätzlich als Gefahrstoffe einzuordnen und entsprechend zu behandeln sind.

Zusätzliche Gefahren können theoretisch durch falsche Mengenangaben entstehen. Der Autor, der Herausgeber und die Referenten haben mit großer Sorgfalt darauf geachtet, daß die Mengenangaben und Versuchsanordnungen dem Stand der Wissenschaft entsprechen, dennoch kann niemand irgendeine Gewähr für die Richtigkeit der Angaben übernehmen. Jeder Benutzer ist angehalten, in eigener Verantwortung sorgfältig zu prüfen, ob Mengenangaben, Versuchsanordnungen oder andere Hinweise nach dem Verständnis der Wissenschaft plausibel sind. In Zweifelsfällen wird dringend geraten, sich mit fachkundigen Kollegen oder dem Autor zu beraten und etwaige Zweifelsfragen gemeinsam zu klären. Dessenungeachtet erfolgt jede in diesem Werk beschriebene Anwendung auf eigene Gefahr des Benutzers.

1. Einleitung	1
1.1 Einführung	1
1.2 Aufgabenstellung	5
2. Synthesen	6
2.1 Die bekannte Synthese	6
2.2 Strukturelle Betrachtungen und synthetische Folgerungen zum 9-Substituenten	7
2.3 Betrachtungen der Syntheseabschnitte	8
2.4 Synthesebausteine des Typs I	9
2.5 Probleme mit den Synthesebausteinen I und mögliche Alternativen	10
2.6 Synthesebausteine des Typs II	12
2.6.1 Synthesemethoden für 3,4-disubstituierte Pyridine	15
2.6.2 Andere Herstellungsmethoden für 3,4-disubstituierte Pyridine	15
2.6.3 Herstellung 3,4-disubstituierter Pyridine durch direkte Metallierung	16
2.6.4 Strategie zur Herstellung 3,4-disubstituierter Pyridine als Vorstufe für II	18
2.6.5.2 Varianten zur Umsetzung der Strategie	19
2.6.5.1 Konzepte zur Anbindung der Trimethylbenzylgruppe an die Lithiopyridine	19
2.6.6 Von 3-Fluorpyridin ausgehende Synthesen	21
2.6.7 Von 3-Brompyridin ausgehende Synthesen	26
2.5.8 Von 3-Methoxymethoxypyridin ausgehende Synthesen	31
2.6.9 Von 3-Pyridin- <i>N,N</i> -diethylcarbammat ausgehende Synthesen	42
2.6.10 Von 3- <i>O</i> -Pyridin- <i>N,N</i> -dialkylthiocarbamaten ausgehende Synthesen	45
2.6.11 3,6-Diaza-acridinylium-farbstoffe	52
2.6.12 Herstellung der Synthesebausteine des Typs II . Zusammenfassung.	56
2.6.13 Übersicht: Herstellung der Synthesebausteine des Typs II .	58
2.7 Synthese der Diaza-(thio)-xanthyliumfarbstoffe aus den Bausteinen I und II	59
2.8 Zusammenfassung der Gesamtsynthese der Diazaxanthyliumfarbstoffe	61
2.8 Diaryliminfarbstoffe	62
2.8.1 Einleitung	62
2.8.2 Synthese des Farbstoffes 168	64
2.8.3 Zugänge zu anderen chalkogenverbrückten 2,7-Diazadiaryliminen	65

2.8.4 Versuche zur Synthese des 2,7-Diazaphenanzinyliumsalzes 166	71
3. Chinoide Farbstoffe auf Basis von Di-(4-pyridyl)amin (170)	75
3.1 Einleitung	75
3.2 <i>N</i> -Methylierte Farbstoffe ohne Nitrogruppe	76
3.3 Nitro-pyridinfarbstoffe	79
3.4 <i>N</i> -Methylierte Nitro-pyridin-farbstoffe	80
3.5 Abschließende Betrachtung	84
4. Absorptionsverhalten der verbrückten Farbstoffe	85
4.1 Erklärung des Absorptionsverhaltens	87
4.2 Vorhersage der Lage von Absorptionsbanden mit Hilfe des FE-Modells	90
5. Fluoreszenzverhalten der neuen Farbstoffe	93
5.1 Einleitung	93
5.2 Fluoreszenzexperimente und Ergebnisse	98
5.3 Ergebnisse der Fluoreszenzmessungen	100
5.4 Interpretation der Ergebnisse	101
6. Zusammenfassung	104
7. Experimenteller Teil	108
7.1 Arbeitsmittel und Geräte	108
7.2 Danksagungen	111
7.3 Vorstufen	112
2,4,6-Trimethylbenzylchlorid	112
2,4,6-Trimethylbenzylbromid	112
3-Brompyridin-1-oxid (28)	112
3-Brom-4-nitropyridin-1-oxid (24)	113
3-Brom-4-methoxy-pyridin-1-oxid (30)	114
3-Fluorpyridin	114
3-Fluorpyridin-1-oxid (29)	115
3-Fluor-4-nitro-pyridin-1-oxid (26)	115
3-Benzylloxypyridin (6)	116

4-Chlor-1-methyl-pyridinium-iodid (229)	117
4-Methoxy-1-methyl-pyridinium-iodid (230)	117
4-Hydroxy-3-nitro-pyridin (31)	118
7.4 Von 3-Fluorpyridin ausgehende Synthesen	119
3-Fluor-4-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-pyridin (53)	119
(R,S) 1-(3-Fluor-pyridin-4-yl)-1,2-di-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-ethan (55)	120
2,4-Bis-(3-fluor-pyridin-4-yl-methyl)-1,3,5-trimethylbenzol (57)	121
2,4,6-Tris-(3-fluorpyridin-4-yl-methyl)-1,3,5-trimethylbenzol (59)	122
3-Fluor-4-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-pyridin-1-oxid (48)	123
3-Fluor-1-methyl-4-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-pyridinium-iodid (221)	124
7.5 Von 3-Brompyridin und 3-Chlorpyridin ausgehende Synthesen	125
3-Brom-4-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-pyridin (74)	125
2,4-Bis-(3-brom-pyridin-4-yl-methyl)-1,3,5-trimethylbenzol (232)	127
3-Brom-1-methyl-4-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-pyridinium-iodid (233)	128
3-Chlor-4-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-pyridin (76)	129
2,4-Bis-(3-chlor-pyridin-4-yl-methyl)-1,3,5-trimethylbenzol (234)	130
3-Chlor-1-methyl-4-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-pyridinium-iodid (235)	131
4-(2,4,6-Trimethyl-benzyl)-pyridin (77)	132
1-Methyl-4-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-pyridinium-iodid (235)	133
3-Iod-4-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-pyridin (80) und 3,3'-Bis-[4-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-pyridin-3-yl] (81)	134
4-(2,4,6-Trimethyl-benzyl)-pyridin-3-selenol (68) und Bis-[4-(2,4,6-trimethylbenzyl)-pyridin-3-yl]-diselenid (82)	136
7.6 Von 3-Methoxymethoxy-pyridin ausgehende Synthesen	138
3-Methoxymethoxy-pyridin (87)	138
3-Methoxymethoxy-4-methyl-pyridin (101)	139
3-Methoxymethoxy-4-(trimethylsilyl)-pyridin (91)	140
4-(Trimethylsilanyl)-pyridin-3-ol (92)	141
4-Iod-3-methoxymethoxy-pyridin (89)	142
4-Iod-pyridin-3-ol (90)	142
4-Iod-pyrid-3-yl-4'-nitro-1'-oxy-pyrid-3-yl-ether (97)	143
4-Methoxy-4'-nitro-3,3'-bispyridin-1'-oxid (98)	144

3-Methoxymethoxy-4-(butylstannyl)-pyridin (95) und 3-Methoxymethoxy-4-(methylstannyl)-pyridin (96)	145
1,4-Bis-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-pyridinium-3-olat (94)	146
3-Methoxy-methoxy-4-(2',4',6'-trimethyl-benzyl)-pyridin (93)	147
Reaktionen von 3-Methoxymethoxy-4-lithio-pyridin (88) mit anderen Elektrophilen	148
7.7 Von <i>N,N</i> -Dialkylcarbamaten ausgehende Synthesen	150
3-Pyridin- <i>N,N</i> -dimethylcarbammat (122) und 3-Pyridin- <i>N,N</i> -diethylcarbammat (60)	150
4-(Trimethylstannyl)-pyridin-3-yl- <i>N,N</i> -diethylcarbammat (236)	151
Trimethyl-pyridin-3-yl-oxy-stannan (121)	152
4-Methyl-3-pyridyl- <i>N,N</i> -diethylcarbammat (237)	153
4-(2,4,6-Trimethyl-benzyl)-pyrid-3-yl- <i>N,N</i> -diethylcarbammat (123) und 1,2-Bismesityl-ethan (38)	153
4-(2',4',6'-Trimethyl-benzyl)-3-benzyloxypyridin (36)	156
4-(2,4,6-Trimethyl-benzyl)-pyridin-3-ol (37)	158
4-(2,4,6-Trimethyl-benzyl)-4'-nitro-3,3'-oxy-bispyridin (238)	159
4-(2,4,6-Trimethyl-benzyl)-4'-chlor-3,3'-oxy-bispyridin (226)	160
1,1'-Dimethyl-4-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-4'-chlor-3,3'-oxy-bispyridinium-di- tetrafluoroborat (188)	162
3,6-Dimethyl-9-(2,4,6-trimethylphenyl)-3,6-diazaxanthylum- tetrafluoroborat (1)	163
7.8 Von 3- <i>O</i> -Pyridyl- <i>N,N</i> -dialkylthiocarbamaten ausgehende Synthesen	164
3- <i>O</i> -Pyridyl- <i>N,N</i> -diethylthiocarbamat (130) und 3- <i>O</i> -Pyridyl- <i>N,N</i> -dimethylthiocarbamat (131)	164
<i>O</i> -[4-(Trimethylsilyl)-pyrid-3-yl]- <i>N,N</i> -dimethylthiocarbamat (132)	165
<i>S</i> -[4-(Trimethylsilyl)-pyridin-3-yl]- <i>N,N</i> -dimethylthiocarbamat (133)	166
4-(Trimethyl-silanyl)-pyridin-3-thiol (134)	167
<i>O</i> -[4-Brom-pyrid-3-yl]- <i>N,N</i> -dimethylthiocarbamat (239)	168
<i>O</i> -[4-(2,4,6-Trimethyl-benzyl)-pyrid-3-yl]- <i>N,N</i> -dimethylthiocarbamat (135), <i>O</i> -[4-(2,4,6-Trimethyl-benzyl)-pyrid-3-yl]- <i>N,N</i> -diethylthiocarbamat (137) und Bis-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-thioether (138)	169
4-(2,4,6-Trimethyl-benzyl)-pyrid-3-yl- <i>N,N</i> -dimethylcarbammat (140)	173
<i>S</i> -[4-(2,4,6-Trimethyl-benzyl)-pyrid-3-yl]- <i>N,N</i> -dimethylthiocarbamat (136)	174
Bis-[4-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-pyridin-3-yl]-disulfan (139)	175

Bis-[4-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-pyridin-3-yl-thio]-methan (141)	176
4-(2,4,6-Trimethyl-benzyl)-pyridin-3-thiol (66)	177
4-(2,4,6-Trimethyl-benzyl)-4'-nitro-3,3'-thio-bispyridin-1'-oxid (227)	179
4-(2,4,6-Trimethyl-benzyl)-4'-chlor-3,3'-thio-bispyridin (228)	180
1,1'-Dimethyl-4-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-4'-chlor-3,3'-thio-bispyridinium-di-tetrafluoroborat (189)	181
3,6-Dimethyl-9-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-3,6-diaza-10-thio-xanthylum-tetrafluoroborat (2)	182
7.9 Von 4-Picolin ausgehende Synthesen	184
4-(Neopentyl)-pyridin (104)	184
4-Pyridyl-trimethylsilylmethan (102)	185
1,2-Bis-4-pyridyl-ethan (110)	185
3-Methoxymethoxy-4-(trimethylsilyl)-methyl-pyridin (103)	186
4-Methyl-pyridin-3-ol (41)	187
4'-Nitro-4-methyl-3,3'-oxy-bispyridin-1'-oxid (105)	189
4-Methyl-4'-chlor-3,3'-oxy-bispyridin (106)	189
7.9 Synthesen zur Herstellung von 3,6-Diazaacridinylium-farbstoffen	190
2,2-Dimethyl- <i>N</i> -(3-pyridinyl)-propanamid (148)	190
2,2-Dimethyl- <i>N</i> -(pyridin-3-yl)- <i>N</i> -(2,4,6-trimethyl-benzyl)-propanamid Hydrochlorid (150)	190
<i>N</i> -Pyridin-3-yl- <i>N</i> -(2,4,6-trimethyl-benzyl)-amin Hydrochlorid (151)	191
2,2-Dimethyl- <i>N</i> -(4-iod-pyridin-3-yl)-propanamid (239)	192
<i>N</i> 4, <i>N</i> 4-Diethyl-(3-pyridyl-carbonyl)-isonicotinamid (155)	193
7.10 Synthesen zur Herstellung von Diarylimin-farbstoffen	194
2,2-Dimethyl- <i>N</i> -(4-pyridinyl)-propanamid (173)	194
2-(1,1-Dimethylethyl)-thiazolo-[5,4- <i>c</i>]-pyridin (176)	195
6-Methyl-2- <i>t</i> -butyl-thiazolo-[5,4- <i>c</i>]-pyridinium-iodid (177)	196
Bis-(4-pivaloylamido-pyridin-3-yl)-thioether (181)	197
4-Pivaloyl-1'-oxy-4'-nitrobis-pyrid-3,3'-yl-thioether (183)	198
2-(1,1-Dimethylethyl)-pyridino-[4,5- <i>d</i>]-selenazol (180) und 2,2-Dimethyl- <i>N</i> -(3-selanyl-pyridin-4-yl)-propanamid (179)	199
4-Pivaloylamido-1'-oxy-4'-nitro-bispyrid-3,3'-yl-selenoether (184)	201
4-Pyvaloylamido-4'-chlor-bispyridin-3,3'-yl-seleno-ether (186)	202
4-Amino-4'-chlor-1'-oxy-bis-pyridin-3,3'-yl-selenoether Hydrochlorid (185)	203

7.11 Aryliminfarbstoffsynthesen auf der Basis von 170 , chinoide- und Nitropyridinfarbstoffe	204
Di-(4-pyridyl)amin (170)	204
3,3'-Dinitro-4,4'-dipyridylamin (196)	205
3,3'-Diamino-4,4'-dipyridylamin (197)	206
Di-3,4-pyrido-dihydro-pyrazin(198) und Di-3,4-pyridopyrazin (197)	207
3-Nitro-4,4'-dipyridylamin (203)	208
3-Amino-4,4'-dipyridylamin (204)	209
1-(4'-Pyridyl)-[3,4-d]-pyrido-[1H]-1,2,3-triazol (207)	210
2,7-Diazaphenothiazin (171)	210
2,7-Dimethyl-2,7-diazaphenothiazinylium-iodid (168)	211
Bis-(1-methyl-pyridinium-4-yl)-amin-diiodid (216)	212
1,1'-Dimethyl-4,4'-aza-pyridocyanin-iodid (165)	213
Bis-(1-methyl-pyridinium-4-yl)-methyamin-diiodid (211)	214
Tris-(1-methyl-pyridinium-4-yl)-amin-triiodid (212)	215
4-Nitraminopyridin (241)	216
4-Amino-3-nitropyridin (215)	216
4-Amino-1-methyl-3-nitropyridinium-iodid (216)	217
3'-Nitro-4'-pyridyl-amino-1-methyl-pyridin-4-yl-ium-iodid (217)	218
1,1'-Dimethyl-3-nitro-4,4'-pyridyl-azamethinium-triiodid (219)	219
3'-Nitro-4'-pyridyl-amino-1-methyl-3-nitro-pyridin-4-yl-ium-iodid (220)	220
1,1'-Dimethyl-3,3'-nitro-4,4'-pyridyl-azamethinium-iodid (221) und Bis-(1-methyl-3-nitro-pyridinium-4-yl)-amin-diiodid-Hydroiodid (222)	221
8. Röntgenstrukturanalysen	223
8.1 Röntgenstrukturanalyse der Verbindung 55	223
8.2 Röntgenstrukturanalyse der Verbindung 184	225
8.3 Röntgenstrukturanalyse der Verbindung 170	227
8.4 Röntgenstrukturanalyse der Verbindung 197	228
9. Literaturverzeichnis	230

Verwendete Abkürzungen

AcH	Ethansäure, Essigsäure
Ar	Aryl-
Bn	Benzyl- (nur in Abbildungen)
Bu	Butyl-
BuLi	Butyllithium
CH	Cyclohexan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
E	Elektrophile Gruppe bzw. Elektrophil
EE	Essigsäureethylester, Ethylacetat
EN	Elektronegativität
Et	Ethyl-
GC	Gaschromatograph
Hal	Halogen-
H-LDA	Diisopropylamin (nur in Abbildungen)
HMPA	Hexamethylphosphorsäuretriamid
HOMO	highest occupied molecule orbital
IC	Internal Conversion
ISC	Intersystem Crossing, Spinumkehr
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LiTMP	Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidinamid
LUMO	lowest unoccupied molecule orbital
Me	Methyl-
Mes	Mesityl-, 2,4,6-Trimethylphenyl- (nur in Abbildungen)
MOM	Methylenmethoxy-; -CH ₂ OCH ₃
Nu	Nucleophile Gruppe bzw. Nucleophil
<i>o</i> DG	<i>ortho</i> -dirigierende Gruppe
Ph	Phenyl-
Raumtemp.	Raumtemperatur (20–25 °C)
Ts	-Toluolsulfonsäurerest; Tosyl-
TMP	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin
TMS	Tetramethylsilan
VR	Vibrational Relaxation

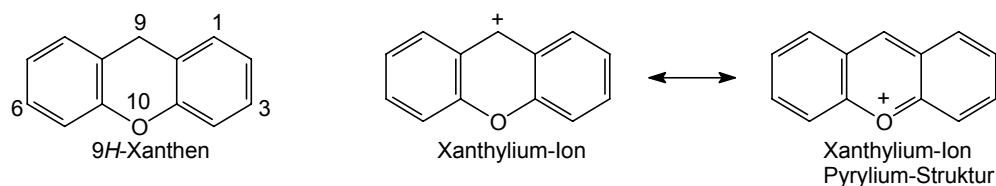
1. Einleitung

1.1 Einführung

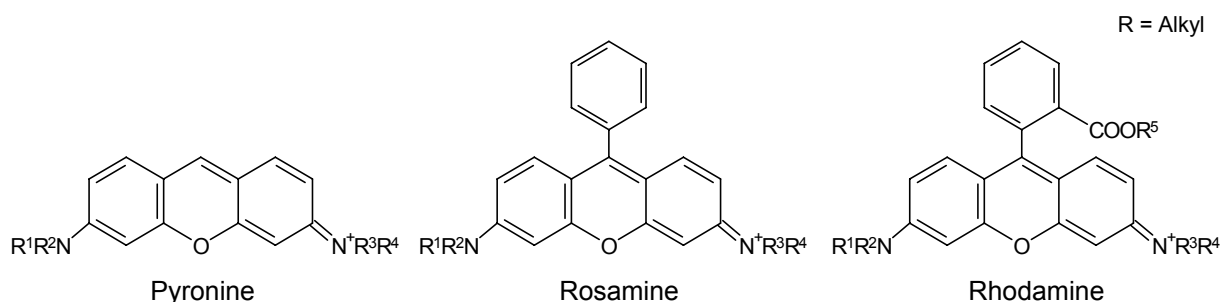
Fluoreszierende Farbstoffe stellen eine bedeutende Klasse organischer Farbstoffe dar, deren erste Vertreter bereits seit dem vorigen Jahrhundert bekannt sind. Sie geben eine hohe Brillanz beim Anfärben von Fasern und Geweben^[1] und werden als optische Aufheller bei Papier und Textilien verwendet^[2], wobei letzteres zu einer steigenden Nachfrage seitens der Waschmittelhersteller führte. Bedeutung erlangten die Fluoreszenzfarbstoffe auch in der Lasertechnik als Laserfarbstoffe und passive Schalter^[3, 4], als Lichtemittoren in Solarkollektoren^[5], als lichtaktive Verbindungen bei der photodynamischen Krebstherapie^[6], als lichtempfindliche Komponenten in fluoreszenzoptischen Datenspeichern^[7], als Sensor- und Sondenmoleküle zur Charakterisierung der stofflichen Zusammensetzung unterschiedlichster polymerer und speziell auch biologischer Materialien^[8] und schließlich als Ausgangsmaterial für den Bau von Laserdioden, die beispielsweise in CD (Compact-Disc) Schreib- und Lesegeräten verwendet werden.

Die steigende praktische und kommerzielle Bedeutung fluoreszierender Farbstoffe und deren Anwendung hat zur Folge, daß nicht nur intensiv nach neuen Vertretern geforscht wird, sondern auch zunehmend die Zusammenhänge zwischen Struktur und Fluoreszenz erkundet werden, da verhältnismäßig wenige organische Farbstoffe fluoreszenzfähig sind^[9].

Die heute bedeutendste Klasse von Fluoreszenz- und Laserfarbstoffen bilden die Rhodamine. Ihr Grundkörper wird vom 9H-Xanthen bzw. vom Xanthylium-ion gebildet.



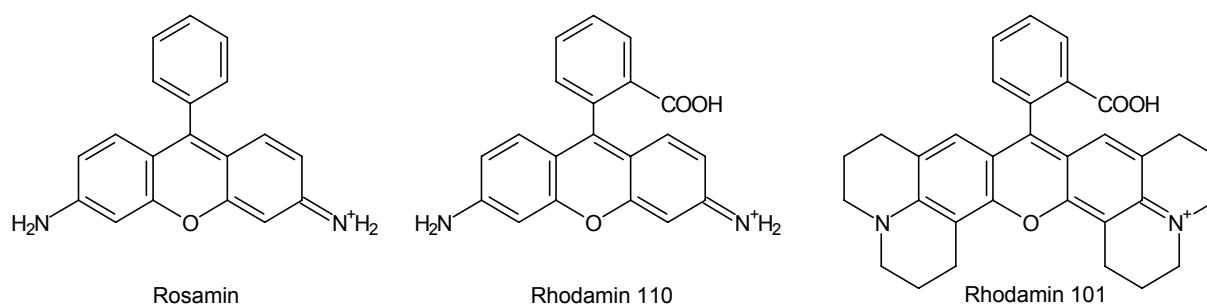
Trägt die Xantheneinheit in 3- und 6-Stellung einen Aminosubstituenten, dann gehört der Diarylmethinfarbstoff zu der Gruppe der Pyronine, die heute kaum noch eine technische Bedeutung haben. Durch Einführung eines Aromaten in 9-Position des Pyronin erhält man Triarylmethinfarbstoffe mit einem Diaminoxanthengerüst. Im einfachsten Fall, wenn der 9-Substituent eine Phenylgruppe ist, handelt es sich um ein Rosamin, von dem sich die Rhodamine ableiten, wenn die Phenylgruppe in *ortho*-Position einen Carboxyl- oder Estersubstituenten trägt.



Fluoreszenz tritt bei Farbstoffen auf, wenn Moleküle unter Lichtemission vom angeregten, energiereicheren S_1 -Zustand in den S_0 -Grundzustand übergehen. Sie ist um den "Stokes-Shift" längerwellig als das längstwellige Absorptionsmaximum und läßt sich nur dann effektiv nutzen, wenn andere Wege der Desaktivierung eine stark untergeordnete Rolle spielen. Bei der nicht selten auftretenden chemischen Reaktion aus dem S_1 -Zustand heraus läßt sich die Fluoreszenz erhöhen, wenn die angeregten Moleküle gegenüber potentiellen Reaktionspartnern durch Einschluß in Mizellen^[10, 11] oder Erhöhung der Lösungsmittelviskosität^[12] isoliert werden.

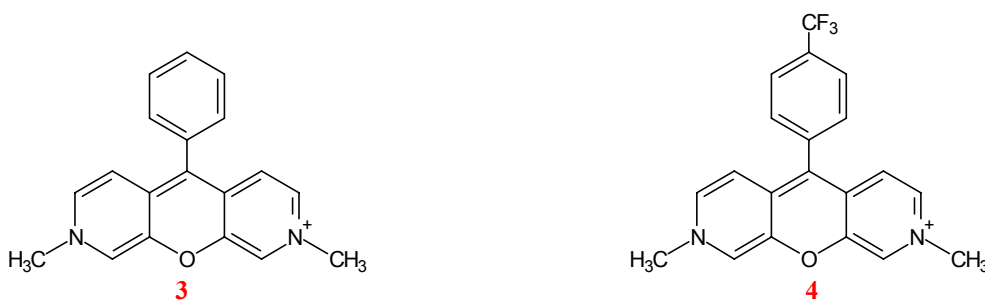
Quantitative Voraussagen über das Fluoreszenzverhalten derzeit sind im Gegensatz zum Absorptionsverhalten kaum möglich. Vergleiche strukturell ähnlicher Moleküle zeigen jedoch, daß Fluoreszenzfarbstoffe neben einer intensiven langwelligen Absorptionsbande meist ein weitgehend starres Molekülgerüst besitzen, dessen planarer Chromophor frei ist, von Schweratomen und flexiblen Strukturelementen, da über deren Schwingungen bzw. Rotationen bevorzugt oder ausschließlich eine strahlungslose Desaktivierung des angeregten Farbstoffmoleküls erfolgen kann^[13].

Die Folge der Rigidisierung des Molekülgerüsts sei am Beispiel der Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_F folgender strukturähnlicher Triarylmethanfarbstoffe gezeigt:



Die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F von Rosamin beträgt 65 % (EtOH). Die Einführung eines *ortho*-Substituenten fixiert die Phenylgruppe in orthogonaler Stellung und verhindert die rotatorische Desaktivierung. Dadurch erreicht Φ_F beim Rhodamin 110 einen Wert von 94 %.

Werden zusätzlich die Rotationen der Aminogruppen durch weitere Rigidisierung des Systems verhindert, erhält man eine weitgehend lösungsmittel- und temperaturunabhängige^[14] Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F von nahezu 100 %. Vor diesem Hintergrund ist es erstaunlich, daß 1993 erstmals zwei Vertreter der Xanthenfarbstoffe beschrieben wurden, bei denen eine Rigidisierung durch Einbeziehung der exocyclischen Aminogruppen in das Xanthengerüst durchgeführt wurde^[15, 16]. Die beiden synthetisierten Farbstoffe **3** und **4** entsprachen in ihrem Fluoreszenzverhalten jedoch nicht den Erwartungen.



Zwei strukturelle Mängel dieser Verbindungen standen zu Beginn dieser Arbeit im Verdacht, für die geringe Fluoreszenzquantenausbeute verantwortlich zu sein:

- *Durch die Rotation der Phenylgruppe erfolgt eine strahlungslose Desaktivierung des angeregten S_1 -Zustandes:*
- *Die elektronenreiche 9-Position ist extrem oxidationsempfindlich. Hierdurch konnte der Abbau und die Verunreinigung der Farbstoffe **3** und **4** in Lösung nicht vollständig vermieden werden. Außerdem wird die Fluoreszenz vermutlich durch ein Oxidationsprodukt gelöscht.*

Um die strukturellen Mängel zu beseitigen, sollte ein sperriger Rest wie Mesityl- anstelle von Phenylgruppe an die 9-Position angebracht werden. Durch die beiden *ortho*-ständigen Methylgruppen wird sowohl der Substituent orthogonal zum Chromophor fixiert, als auch die 9-Position gegen elektrophile Reagenzien sterisch abgeschirmt. Die unpolaren Methylgruppen wurden aus synthetischen Gründen anderen Substituenten wie Carboxyl- oder Estergruppen bei den Rhodaminen vorgezogen.

Die längstwellige Vis-Absorptionsbande der neuen blauen Farbsalze ist mit etwa 620 nm ungefähr 100 nm längerwellig als die der vergleichbaren, roten Xanthyliumfarbstoffen mit exocyclischen Aminogruppen, bei denen diese Bande zwischen 528 nm (Pyronin G) und 577 nm

(Rhodamin 101) liegt. Deutlich längerwellige Absorptionen kann man mit diesen Strukturtypen auf zwei Wegen erreichen. Durch Einführung elektronenziehender Substituenten in der 9-Position von Pyroninen wie z.B. der Cyanogruppe beim Pyronin CN erfolgt eine bathochrome Verschiebung um ca. 100 nm. Allerdings sinkt auch die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F (**Abb. 1**).

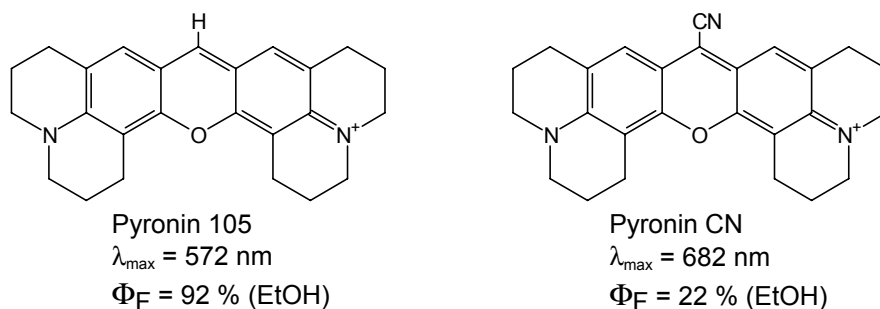
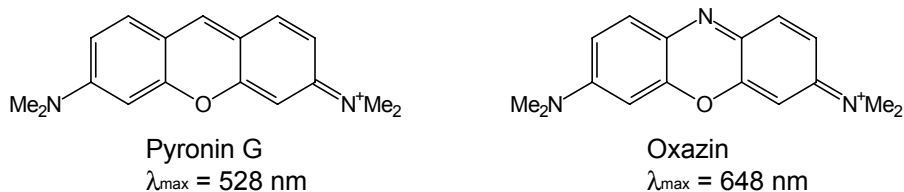
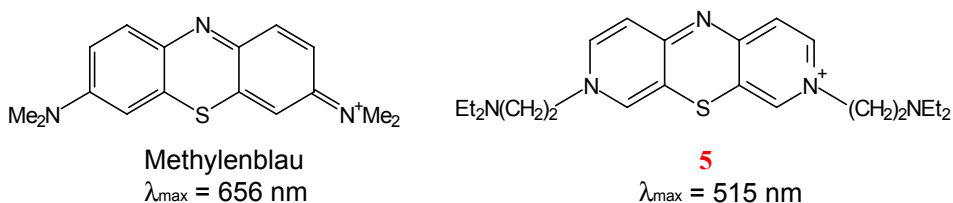


Abb. 1: Einfluß elektronenanziehender Substituenten auf Pyronine am Beispiel der Cyano-
gruppe.

Die zweite Möglichkeit besteht in der Substitution der Methingruppe in 9-Position durch ein Stickstoffatom. Da sich dabei auch der Grundkörper ändert, handelt es sich in diesem Fall nicht mehr um ein Xanthyliumsalz, sondern um einen Vertreter der Oxazinyliumfarbstoffe, die üblicherweise Oxazine genannt werden.

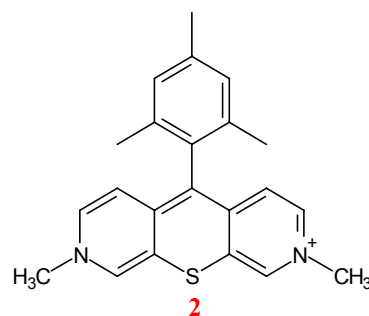
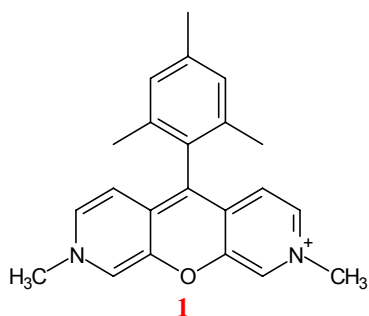


Auch die Oxazine sind sehr gut fluoreszierende Farbstoffe, die sich gegenüber den Rhodaminen durch eine bessere photochemischen Stabilität^[13] auszeichnen. Die Integration der Aminogruppen in das Grundgerüst sollte bei diesen Farbstoffen allerdings zu einer Verkürzung der Absorptionswellenlänge führen, wie der Vergleich des Thiazins "Methylenblau" mit **5**, der einzigen literaturbekannten Verbindung dieser Farbstoffgruppe^[17], zeigt.

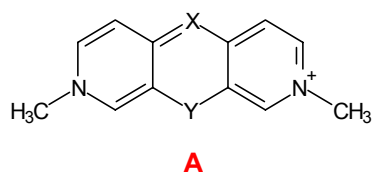


1.2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese des 3,6-Diazaxanthylumfarbstoffes **1** und seines Thioderivates **2** als Vertreter einer neuartigen Gruppe von Farbstoffen, die vermutlich sehr gute Fluoreszenzeigenschaften aufweisen.



Neben diesen beiden Verbindungen sollen mögliche synthetische Zugänge zu weiteren chromophorverkürzten Farbstoffen mit dem allgemeinen Strukturelement des Typs **A** untersucht werden.



X = C-Aryl; N
Y = NR; O, S, Se

2. Synthesen

2.1 Die bekannte Synthese

Bei seiner Darstellung der ersten beiden Vertreter der Diazaxanthylumfarbstoffe hat Eggers^[15, 16, 18] einen Syntheseweg beschrieben, der auch geeignet sein sollte, in 9-Position eine Mesitylgruppe einzuführen (**Abb. 2**).

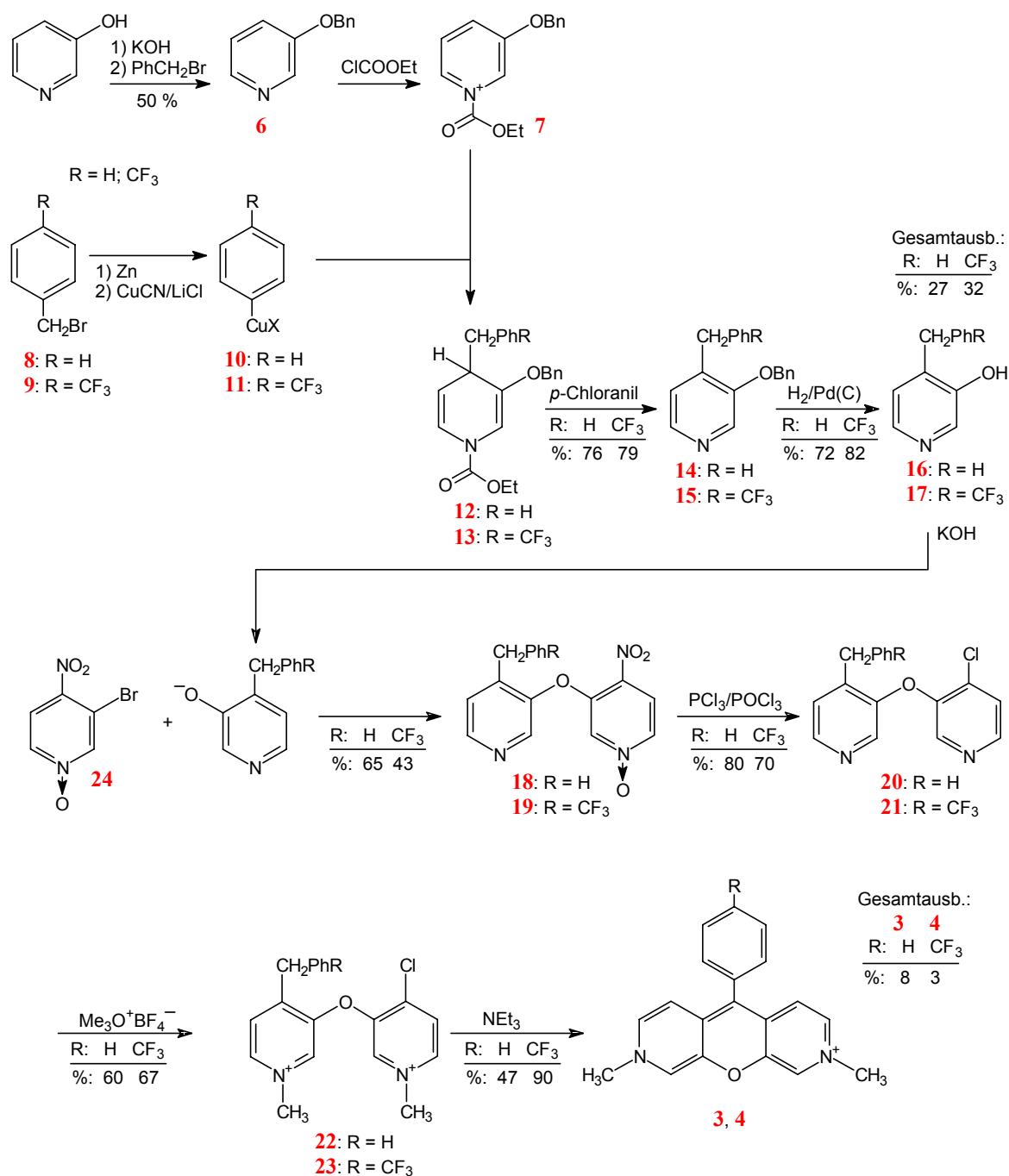


Abb. 2: Synthese der Diazaxanthylumfarbstoffe **3** und **4**. Die Gesamtausbeuten an **16** und **17** (oben) und **3** und **4** (unten) beziehen sich auf das Edukt 3-Hydroxypyridin.

Der Syntheseweg umfaßt demnach zwei Abschnitte. Zunächst sind die beiden Edukte, das Pyridin-1-oxid, **24**, als Synthesebaustein **I** und ein an der Methylgruppe geeignet substituiertes 4-Picolin-3-ol (z.B. **16**) bzw. 4-Picolin-3-thiol als Synthesebaustein **II** bereitzustellen und dann im zweiten Abschnitt miteinander zum 9-substituierten 3,6-Dimethyl-3,6-diazaxanthylum Salz bzw. dem entsprechenden Thioanalogon zu verknüpfen.

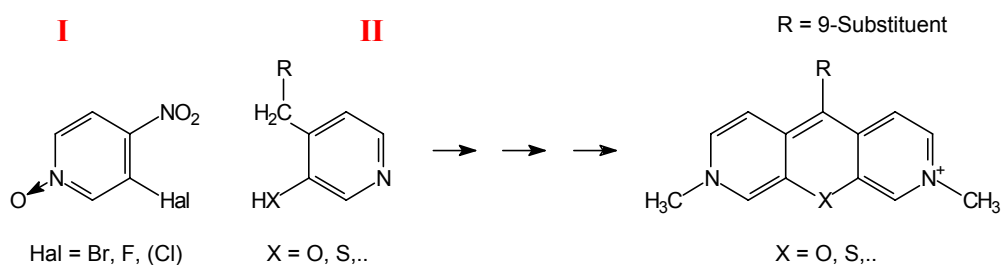


Abb. 3: Allgemeines Syntheschema der 3,6-Diazaxanthylumfarbstoffe

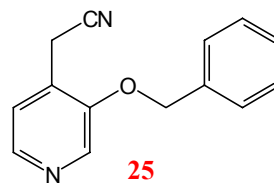
Entsprechend diesem allgemeinen Schema ist es Eggers gelungen, aus den Synthesebausteinen **16**, herstellbar aus 3-Hydroxy-pyridin in vier Schritten mit 27 % Ausbeute bzw. **17** (32 % Ausbeute) in weiteren vier Stufen die Verbindungen **3** bzw. **4** mit 29 % bzw. 9 % Ausbeute zu gewinnen. Somit ist der Farbstoff **3** aus 3-Hydroxypyridin mit 8 % Gesamtausbeute und der Farbstoff **4** mit 3 % über alle acht Reaktionsschritte zugänglich.

2.2 Strukturelle Betrachtungen und synthetische Folgerungen zum 9-Substituenten

Wie Eggers gezeigt hat, ist die elektronenreiche 9-Position gegen Sauerstoff empfindlich und bedarf einer ausreichenden Abschirmung, die bei R = H nicht und bei R = Phenyl nur eingeschränkt gegeben ist. Daher ist die Stabilität der bisher gewonnenen Farbstoffe gering. Stabilere Systeme sind zu erwarten, wenn die 9-Position durch elektronenziehende wie z.B. Cyano- oder Trifluormethyl- etc. oder raumerfüllende Gruppen wie *ortho*-disubstituierte Phenole substituiert würde.

Aufgrund der Gesamtausbeute, die schon beim Übergang vom Phenyl- zum *p*-Trifluormethyl-phenylsubstituenten um zwei Drittel sinkt (vgl. **Abb. 2**, S. 6), liegt es nahe, daß der 9-Substituent, zumal er schon in einem sehr frühen Synthesestadium eingeführt wird, chemisch möglichst inert sein sollte, wenn nicht ein Absinken der Farbsalzausbeute hingenommen werden soll. Als relativ ungeeignet hat sich dabei die Cyanogruppe erwiesen. Eggers konnte zwar die Vorstufe

zum Synthesebaustein **25** herstellen, wenn auch nur in 10 %-Ausbeute, womit eine Gesamtausbeute von 1 % an Farbsalz resultieren würde, wenn man für den weiteren Syntheseweg die Ausbeuten des phenylsubstituierten Systems zugrunde legt (vgl. **Abb. 2**). Fraglich ist dabei jedoch, ob sich die Cyanogruppe als inert gegenüber der reduktiven Schutzgruppenabspaltung und den anschließend folgenden nucleophilen aromatischen Substitutionen erweist. Hinzu kommt, daß dieser elektronenziehende Substituent den Chromophor beeinflusst und sich wahrscheinlich negativ auf die Fluoreszenzquantenausbeute auswirkt, wie das Beispiel der beiden rigidisierten Pyronine zeigt (**Abb. 1**, S. 4).



Keine signifikante Auswirkung auf das Fluoreszenzverhalten zeigt dagegen der Austausch des Phenyl- durch den Trifluormethylphenylsubstituenten^[15]. Dieses Ergebnis läßt sich auch aus den Kristallstrukturanalysen^[19, 16] von **3** und **4** ableiten, bei denen im Chromophorteil die Bindungswinkel und -längen, die ja nichts anderes sind als die Interpretation einer Elektronendichteverteilung, innerhalb der Meßgenauigkeit gleich sind. Daher ist auch für andere Phenylsubstituenten keine signifikante Änderung des elektronischen und somit photophysikalischen Verhaltens des Chromophors zu erwarten. Auch ist für geeignete Phenylsubstituenten mit keiner grundlegenden Änderung bei der Synthese oder Ausbeute zu rechnen. Wie erläutert ist jedoch ein entscheidend verbessertes Gesamtsystem zu erwarten, wenn durch die Einführung eines *ortho*-disubstituierten Phenyls zum einen die Relaxation durch Phenylrotation verhindert wird, und zum anderen die empfindliche 9-Position gegen alle Reagentien sterisch abgeschirmt wird. Beide Effekte sollten die Fluoreszenzquantenausbeute deutlich verbessern. Wenn man berücksichtigt, daß sie sich wegen der beabsichtigten Synthesesequenz chemisch inert verhalten müssen, scheiden die klassischen Ester- und Carboxylsubstituenten aus und nur Methyl- oder Trifluormethylgruppen kommen in Betracht. Wegen der größeren Löslichkeit der Zwischenstufen und des Produktes in organischen Lösungsmitteln, vor allem aber wegen der besseren Verfügbarkeit des Eduktes wird dem 2,4,6-Trimethylphenyl- gegenüber dem 2,6-Dimethylphenyl-substituenten der Vorzug gegeben.

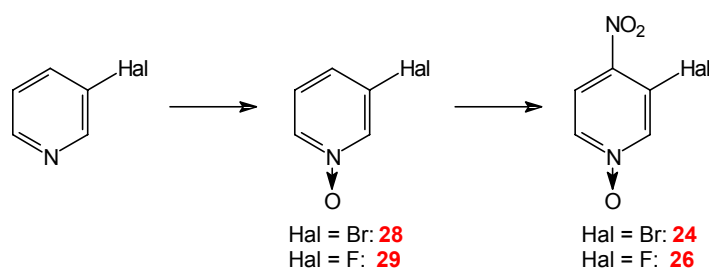
2.3 Betrachtungen der Syntheseabschnitte

Bei dem zweiten Teil der Synthesesequenz, ab der Kopplung der beiden Synthesebausteine zum Bipyridylether sind die Ausbeuten ausnahmslos gut und scheinen kaum verbesserungsfähig.

Daher werden die folgenden Betrachtungen auf die Darstellung der Synthesebausteine **I** und **II** beschränkt.

2.4 Synthesebausteine des Typs **I**

Als Synthesebausteine des Typs **I** kommen entweder 3-Fluor- oder entsprechend 3-Brom-4-nitropyridin-1-oxid, **24** bzw. **26**, in Frage, die beide bekannt und nach folgendem Schema zugänglich sind:



Der synthetisch günstigste Baustein **I** ist das von Talik und Talik^[20, 21, 22] zum Zwecke der Proteinsequenzierung entwickelte **26**, das bei Raumtemperatur mit dem entsprechenden Amin in Methanol unter Fluorsubstitution reagiert. Problematisch ist bei diesem Baustein das sehr teure Edukt, 3-Fluorpyridin, mit einem Preis von 40 DM^[23] pro Gramm (3900 DM/mol). Zwar ist 3-Fluorpyridin aus 3-Aminopyridin (0.50 DM/g^[23]; 47 DM/mol) über eine Schiemann-Reaktion mit 50 % Ausbeute^[24] erhältlich, allerdings zersetzt sich das Zwischenprodukt Pyridin-3-diazonium-tetrafluoroborat leicht spontan und exotherm, was eine kontrollierte Umsetzung sehr erschwert und vermutlich die enorme Wertsteigerung bedingt.

Da 3-Brompyridin besser verfügbar ist (2.30 DM/g^[23]; 360 DM/mol) und das als Pyridin-1-oxid-Baustein **I** ebenfalls denkbare 3-Chlor-4-nitropyridin-1-oxid keine offensichtlichen Vorteile bietet, ist **24** der Synthesebaustein der Wahl, zumal die Ausbeuten bei der Kupplung zufriedenstellend sind. Bei der direkten Umsetzung von **24** mit dem Synthesebaustein **II** (**16**,

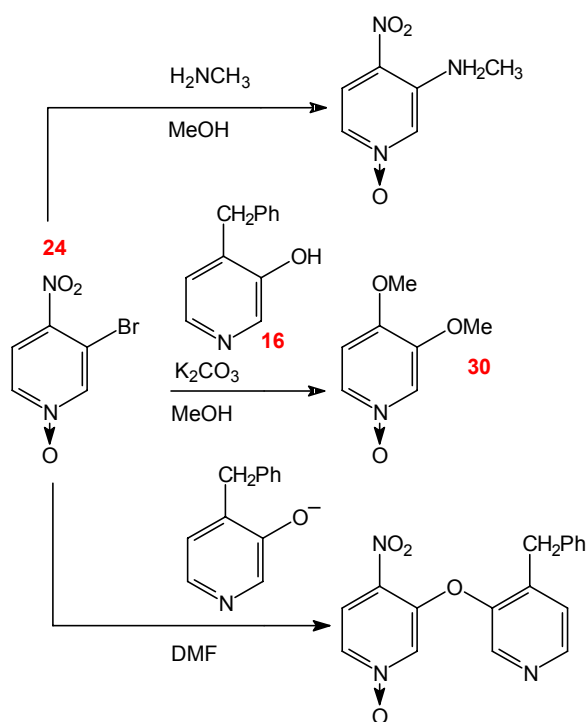


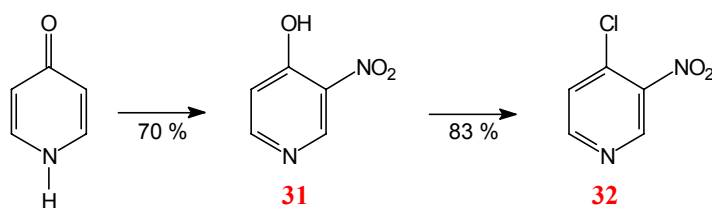
Abb. 4: Umsetzung von **24**

Abb. 4, mitte) in Methanol unter Basenzusatz erfolgt allerdings keine Halogensubstitution, wie man das aus der analogen Reaktion mit Aminen erwarten sollte^[25] (**Abb. 4**, oben). Statt dessen erhält man **30** unter Ersatz der Nitro- durch eine Methoxygruppe (**Abb. 4**, mitte). Eggers löste das Problem, indem er **16** in das Pyridinolat umwandelte und dieses anschließend in DMF^[26] mit dem Baustein **II** kuppelte.

2.5 Probleme mit den Synthesebausteinen **I** und mögliche Alternativen

Im Laufe der Arbeiten ergab sich jedoch ein anderes präparatives Problem. Während die Pyridin-1-oxide in guten Ausbeuten zu gewinnen waren, ließen sich die Literatursausbeuten für die Nitrierungsreaktionen zu **26** (70 %)^[20] und **24** (95 %)^[25], nicht beständig reproduzieren. Der Grund liegt in der Schwierigkeit in den üblichen Reaktionsapparaturen die Temperatur sehr exakt zu halten, da eine Übertemperatur in einer Nitriersäuremischung aus 100 % HNO₃ und konz. H₂SO₄ oder Oleum unweigerlich zu einer stürmischen oxidativen Zersetzung des organischen Eduktes führt, während bei einer zu geringen Erwärmung keine Nitrierung stattfindet. Daher blieben die Ausbeuten bei den Reaktionen, die jeweils mehrer Male durchgeführt wurden, hinter den Erwartungen zurück. Speziell bei **24** lag die durchschnittliche Gesamtausbeute ausgehend von 3-Brompyridin mit ca. 40 % über beide Schritte deutlich unter der Literatursausbeute von 90 %^[1] 27 und 2) 25].

Aufgrund dieser praktischen Schwierigkeiten wurde als weiterer alternativer Synthesebaustein **I**, die Verbindung **32** erwogen, die aus 1,4-Dihydro-4-pyridinon in zwei Schritten mit einer Gesamtausbeute von 58 %^[28, 29] erhältlich ist.



Das würde eine Änderung des Syntheseweges erfordern (s. **Abb. 5**), weil wegen der leichteren Substituierbarkeit des Chloratoms im Vergleich zu der Nitrogruppe (vgl. Lit.^[30, 31, 32, 33, 34]) zunächst die 3,3'-Brücke unter Verwendung des *N*-methylierten Synthesebausteins **II** geknüpft werden müßte.

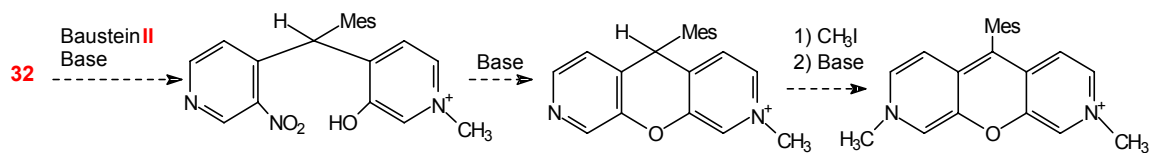


Abb. 5: Denkbare, modifizierte Synthese unter Einsatz von **32** als Baustein **I**.

Da sich jedoch auch die Nitrierung von **31** als schwierig erwies, das Folgeprodukt **32** bei der Reinigung problematisch^[35] ist und **24** in einem ausreichendem, wenn auch nicht befriedigendem Maße hergestellt werden konnte, wurde dieser Syntheseweg nicht realisiert.

2.6 Synthesebausteine des Typs II

Die bislang unbekannten Verbindungen **16** und **17** konnten von Eggers mit guten Ausbeuten auf beschriebenen Weg (**Abb. 2**, S. **6**) hergestellt werden, indem er die Benzylbromide über Organozinkverbindungen in Organokupferverbindungen umgewandelt hat, die sehr selektiv^[36] die 4-Position von Pyridinverbindungen nucleophil angreifen, insbesondere dann, wenn durch eine *N*-Acylierung die 4-Position zusätzlich elektronisch verarmt wird. Durch die nucleophile Addition entsteht als Primärprodukt der 4-*H*-Pyridin-ameisensäureethylester, der oxidativ rearomatisiert wird. Nach der Schutzgruppenabspaltung, die bei dem Thioanalogon nicht gelang, erhielt Eggers die 3-Hydroxypyridine **16** und **17** als Synthesebausteine **II**.

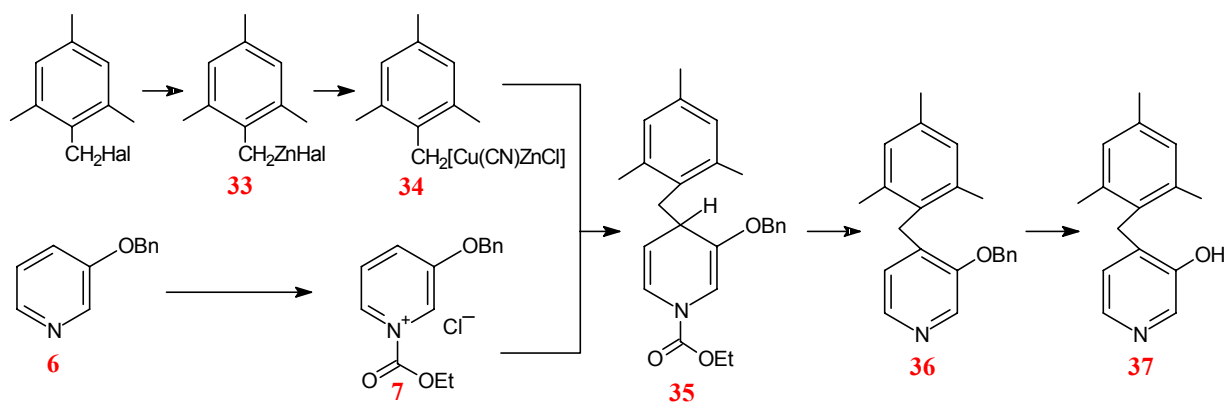


Abb. 6: Synthese des Bausteins **37** in Anlehnung an Eggers.

Es liegt nahe, auf dem gleichen Weg Synthesebausteins **37** herzustellen. Als Edukt wurde neben **6** allerdings nicht 2,4,6-Trimethylbenzylbromid sondern das entsprechende, kommerziell erhältliche Chlorid verwendet. Die durchgeführte Umsetzung lieferte zunächst eine sehr enttäuschende Ausbeute von nur 12 %. Anschließend durchgeführte Wiederholungen des Versuches ergaben noch schlechtere Ausbeuten, die deutlich unter zehn Prozent lagen. Insgesamt gelang es in fünf Versuchen (Ansatz jeweils 32.4 mmol) 0.82 g (3.6 mmol) **37** zu erhalten, eine Menge, die diesen Weg für präparative Zwecke unbrauchbar macht.

Die Ursache für die schlechten Ergebnisse der Reaktion ist die Darstellung des Zinkorganyls. Wie im Laufe der Synthesearbeiten festgestellt wurde, gelingt es zwar primär, die Organometallverbindung herzustellen, diese reagiert aber offensichtlich bevorzugt mit noch nicht umgesetzten

Trimethylbenzylchlorid zum „Dimer“ **38** (Abb. 7).

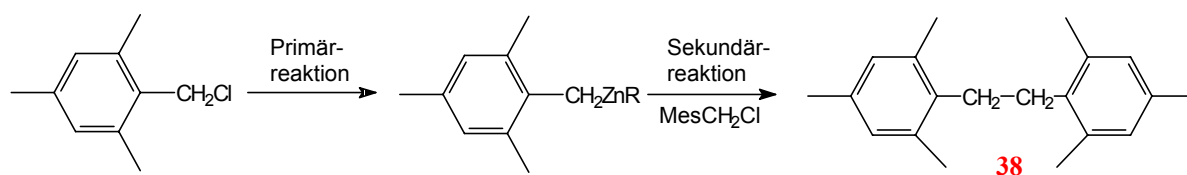


Abb. 7: „Dimerisierung“ des Trimethylbenzylchlorides über das Zinkorganyl.

Sofern es nicht gelingt, die Primär- gegenüber der Sekundärreaktion (Abb. 7) zu begünstigen, ist eine quantitative Addition der Mesityleinheit mit der *N*-Acylpyridiniumverbindung **7** nicht möglich. Auch stellt sich die Frage, ob die „Dimerisierung“ zu **38**, die ja beim Benzylbromid nicht in bedeutendem Maße auftritt, durch die Reaktionsführung bedingt ist. Nach der Literatur^[37] führt die Umsetzung von Benzylchlorid mit Magnesium zu 1,2-Diphenylethan, wenn keine besonderen Maßnahmen (Zugabe einer verdünnten Halogenidlösung zu einer konzentrierten Metallsuspension) ergriffen werden. Der Grund dafür ist die π -Stabilisierung (Abb. 7) des Benzylkations, die eine extrem leichte Substituierbarkeit des Halogenidions nach S_N1 bedingt.

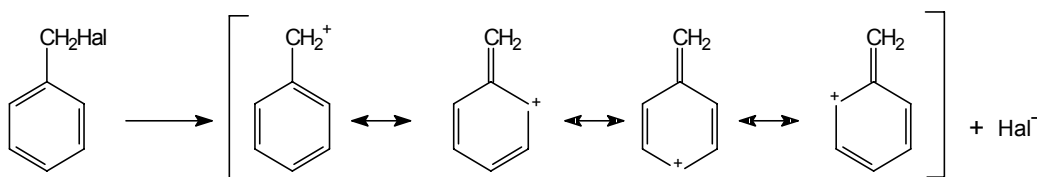


Abb. 8: Mesomeriestabilisierung von Benzylhalogeniden.

Bei 2,4,6-Trimethylbenzylhalogeniden wird durch den +I-Effekt der Methylgruppen die Elektrodichte im Aromaten erhöht, so daß den drei letzten Grenzstrukturen ein höheres Gewicht zukommt (Abb. 8), d.h. die positive Ladung deutlich besser delokalisiert wird und das Halogenid noch leichter als beim Benzylchlorid substituiert werden kann. Daher ist die „Dimerisierung“ weniger ein Problem der Reaktionsführung. (Die Konzentration der Trimethylbenzylchloridlösung war auch um den Faktor 2.5 geringer als bei der entsprechenden Reaktion mit Benzylbromid nach Eggers^[15]). Eine zweite Möglichkeit der Einflußnahme auf die Reaktion ist der Einsatz des 2,4,6-Trimethylbromids anstelle des Chlorids. Allgemein ist bekannt, daß Chloride langsamer als Bromide zu Organometallverbindungen reagieren. Andererseits kann das Bromid auch wesentlich besser substituiert werden, was den gewünschten Effekt umkehren kann. Nach CAS-Suche bezüglich des Grignardreagenzes 2,4,6-Trimethylbenzylmagnesiumbromid haben Kato und Ouchi^[38] versucht, verschiedene benzyliche Grignardreagenzien im Sinne einer

Michael-Addition mit der Verbindung **39** umzusetzen (**Abb. 9**).

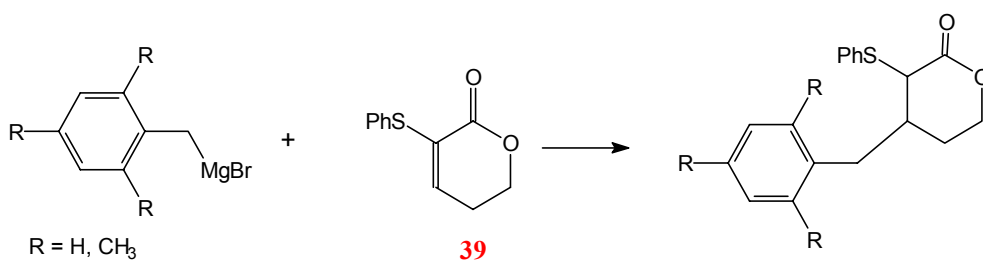


Abb. 9: Umsetzung von benzyllischen Grignardreagenzien nach Kato und Ouchi^[38].

Die Autoren erzeugten dabei die benzyllische Grignardedukte in THF, legten diese in dreifachem theoretischen Überschuß gegenüber **39** vor und bestimmten die Ausbeuten an Additionsprodukten. Dabei wurden für R = H, d.h. Benzylmagnesiumbromid, 82 % Additionsprodukt gefunden. Das bedeutet aber, daß bei einer quantitativen Umsetzung der Grignardverbindung im Sinne der Additionreaktion nur 27 % der theoretischen Menge an Benzylmagnesiumbromid zur Verfügung standen. Wird vom 2,4,6-Trimethylmagnesiumbromid ausgegangen, liegt die Ausbeute an verschiedenen Additionsprodukten bei insgesamt 16 %, d.h. lediglich 5 % des Trimethylbenzylbromides standen nachweislich als Grignardverbindung für die Additionsreaktion zur Verfügung. Obwohl die Autoren über den Verbleib der benzyllischen Verbindungen keine Aussagen treffen, ist mit hoher Wahrscheinlichkeit davon auszugehen, daß die „Dimerisierung“ im Sinne von **Abb. 7** Hauptreaktion war. Weiter bleibt festzustellen, daß unter sonst gleichen Bedingungen fünfmal mehr Benzyl- als Trimethylbenzylmagnesiumbromid durch Additionsreaktion nachgewiesen wurde, der Trimethylbenzylgrignard also etwa um den Faktor fünf schlechter zugänglich ist.

Für die Kupplung mit dem *N*-Acylpyridin ergibt sich somit eine zu erwartende Ausbeute von ca. 16 % statt 12 % an der Verbindung **35**, wenn statt Trimethylbenzylchlorid das Bromid eingesetzt wird, sofern die Kupplungsreaktion und die Aufarbeitung optimal verlaufen. (Berechnet auf Grundlage der Ausbeuten von Kato und Ouchi^[38]). Der Ersatz des Chlorides durch das Bromid bietet daher keine erkennbaren Vorteile für die Synthese.

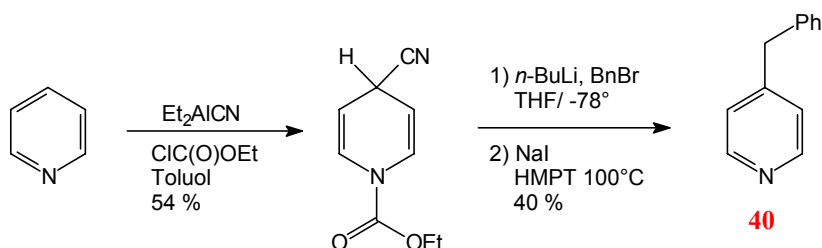
Aus Versuchen und Überlegungen zur Darstellung von **36**, das sich quantitativ zu **37** entschützen läßt (95 %), ergab sich, daß der Synthesebaustein **II** auf dem beschriebenen Weg nicht im präparativen Maßstab dargestellt werden konnte (6 % bezogen auf 3-Hydroxypyridin und eine 12 %-ige Ausbeute bei der Mesitylierung), um den Farbstoff mit einem 2,4,6-Trimethylphenylsubstituenten in 9-Position zu erhalten. Auf diesem Wege den Thioxanthylumfarbstoff **2** zu erhalten, scheint völlig ausgeschlossen. Daher wurde nach neuen synthetischen Zugängen nach Bausteinen des Typs **II** gesucht.

2.6.1 Synthesemethoden für 3,4-disubstituierte Pyridine

Die mangelhafte Übertragbarkeit der bekannten Methode zur Herstellung von Bausteinen des Typs **II** machte es notwendig, einen neuen Zugang zu diesen Verbindungen zu entwickeln.

In direkter Anlehnung an das von Eggers verwendete Verfahren zur Kupplung einer Benzylverbindung mit einem *N*-acyliertem Pyridin findet man neben der Verwendung verschiedener Kupfer-I-salzen als Katalysator noch die unkatalysierte Reaktion^[39, 40]. Ohne vorherige Acylierung wurde an 4-Chlor-3-methylpyridin mit einem $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ -Katalysator eine Halogensubstitution durch eine Benzylgruppe durchgeführt^[41]. Allen diesen Synthesen ist jedoch gemein, daß ein Metallorganyl als nukleophiles Agens aus der Benzylverbindung hergestellt werden muß, weshalb sie für das aktuelle Problem ungeeignet sind.

Einen mögliche Alternative bietet der Zugang zu 4-Benzylpyridin **40** nach Duarte et al.^[42].



Diese Synthese jedoch weder durch den Einsatz preisgünstiger Chemikalien, die auch als außergewöhnlich gesundheitsschädlich gelten, noch durch eine besonders hohe Gesamtausbeute (22 % auf Pyridin bezogen). Weiterhin wird auch hier aus dem Benzylbromid ein Lithiumorganyl gebildet. Die Übertragbarkeit dieser Synthese auf eine Mesitylgruppe dürfte daher problematisch sein. Unsicher ist ebenfalls, ob sich die Synthese auf ein geschütztes 3-Hydroxypyridin übertragen läßt, und wenn das der Fall sein sollte, müßte eine geeignete Schutzgruppe gefunden werden.

2.6.2 Andere Herstellungsmethoden für 3,4-disubstituierte Pyridine

Es ergibt sich die Frage, auf welchen Wegen die vorgesehenen 3,4-bifunktionalisierten Pyridine noch zugänglich sein könnten. Bekanntlich^[43, 44] führen klassische Totalsynthesen in der Regel zu anderen Substitutionsmustern. Bei älteren Methoden zur 3,4-Bifunktionalisierung werden üblicherweise Amine als Zwischenstufen verwendet, die über Abbaureaktionen der entsprechenden Säureamide oder geeignete Nitrierungsreaktionen erhalten werden. Die mehrstufigen Synthesen sind meist aufwendig und ergeben niedrige Gesamtausbeuten. Als Beispiel sei hier die

einfach erscheinende Verbindung 4-Methyl-pyridin-(3)-ol, genannt, die aus der käuflichen Verbindung 2-Amino-4-methylpyridin (1.64 DM/g; 179 DM/mol^[23]) in einer neunstufigen Synthese^[45, 46, 47] hergestellt werden kann. Neuere Methoden arbeiten über Metallierungen von Pyridinen und zwar derart, daß mittels einer geeigneten starken Base ein direkter Metall-Protonenaustausch durchgeführt wird. Interessanterweise war dieses Verfahren noch 1967 bei Pyridinen unbekannt^[48] und begann erst allmählich Bedeutung zu erlangen, nachdem Zoltewicz et al.^[49], feststellten, daß das Verhältnis der relativen kinetischen Acidität der Wasserstoffatome 12 (C4) : 9.3 (C3) : 1.0 (C2) beträgt, eine Metallierung also bevorzugt am C4-Atom stattfinden sollte. Allerdings wird die direkte Metallierung von Pyridinen noch 1979 in einer Übersicht mit dem Titel "Heteroatom Facilitated Lithiation" als wenig ergiebig angesehen^[50] und findet selbst in neueren Heterocyclenlehrbüchern^[44] nicht immer Beachtung.

2.6.3 Herstellung 3,4-disubstituierter Pyridine durch direkte Metallierung

In den folgenden Abschnitten dieser Arbeit wird die direkte Lithiierung von Pyridinen mit dem Ziel einer geeigneten Zweitsubstitution eine zentrale Rolle spielen. Daher erscheint es angebracht, hier einen kurzen Überblick über diese Methode, die hauptsächlich in den Arbeitskreisen um G. Quéguinier (Rouen, Frankreich) und V. Snieckus (Waterloo, Kanada) entwickelt wurde, zu geben. Dieser Überblick stützt sich im wesentlichen auf Veröffentlichungen von Quéguinier^[51], Marsais^[52] und Snieckus^[53].

Es stellt sich die Frage, warum die Durchführung direkter Metallierungen an Pyridinen so problematisch ist, während dieses Verfahren bei Phenylen so erfolgreich angewendet werden kann. Ein Grund sind die bereits erwähnten unterschiedlichen kinetischen Aciditäten der verschiedenen Pyridinwasserstoffatome. Die Behandlung mit der starken Base BuLi/ButOK in einem geeigneten Lösungsmittel (THF) sollte zu einer Metallierung in 4-Stellung führen. Die Analyse des Rohproduktes nach der Abfangreaktion mit einem Elektrophil zeigt jedoch, daß ein Produktgemisch erhalten wird^[54]. Neben der geringen Selektivität, die noch weiter sinkt, wenn die verwendete Base zu stark ist, gewinnt leicht die langsamere Additionsreaktion der nukleophilen Base in 2- bzw. 6-, selten auch in 4-Stellung^[55, 56, 57] die Oberhand. Diese Primärreaktion wird durch die Verwendung unpolarerer Lösungsmittel (z.B. Et₂O statt THF^[58, 59]), Basen mit nucleophilem Charakter (*n*-BuLi^[60] oder PhLi und sogar *t*-BuLi^[61, 62]) und höherer Reaktionstemperaturen^[63] gefördert. Die Folgereaktion ist meistens wie bei der Tschitschibabin-Reaktion^[64] die Hydridabspaltung unter Rearomatisierung des Pyridinsystems. Daneben treten aber auch die Bildung von

2,5-Dihydropyridinen^[65] und Ringöffnungsreaktionen^[66] entsprechend der Zincke-Reaktion^[44] auf. Weitere mögliche Reaktionen werden bei Marsais^[52] aufgeführt.

Erleichtert wird die direkte Metallierung, wenn bereits ein Ersts substituent vorhanden ist, durch den die Metallierung an eine, zum Substituenten *ortho*-ständige Position gelenkt wird. Man spricht hier von *o*DGs (auch ODG von *ortho* directing group oder DMG von directed metalating group). Die *o*DGs lassen sich in zwei Gruppen einteilen (**Abb. 10**).

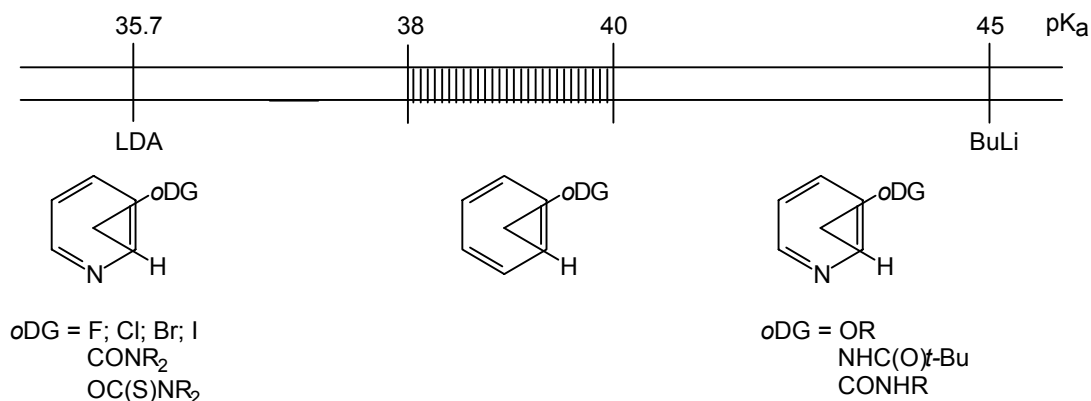


Abb. 10: Aciditäten substituierter Pyridine nach Quéguinier^[67].

Bei der ersten Gruppe, zu denen die Halogene Fluor, Chlor, Brom gehören, wird die Lithiierung thermodynamisch kontrolliert. Die zur *o*DG benachbarte C-H-Bindung wird so gelockert, daß die direkte Metallierung mit nichtnucleophilen Amiden, wie LDA (pK_a 35,7) oder LiTMP (pK_a 37,3) möglich wird, während für Aromaten (pK_a ca. 38 - 40) üblicherweise BuLi (pK_a ca. 45, *n*-, *sec*-, *t*-) notwendig ist. Die Stabilisierung des *ortho*-lithiierten Produkts wird dabei sowohl durch den Elektronenzug des Pyridinstickstoffes als auch durch die Komplexbildung des Lithiumatoms durch die freien Elektronenpaare der *o*DG bewirkt. Dabei sollte der Begriff "thermodynamische Kontrolle" nicht darüber hinwegtäuschen, daß Ringöffnungsreaktionen stattfinden oder unter Bildung von Pyridinen^[52, 68, 69] Lithiumhalogenide abgespalten werden, wenn die Temperatur zu hoch (größer als -100 °C bei 3-Brompyridin) oder die Reaktionszeit zu lang (länger als 10 min bei 3-Brompyridin und -78 °C^[70]) wird. Auch sollte erwähnt werden, daß das thermodynamische Gleichgewicht der Metallierungsreaktion nicht unbedingt auf der gewünschten Seite liegt und daher eine sehr gute Ausbeute in speziellen Fällen wie *o*DG = NR₂, generell nicht zu erwarten ist.

Die zweite Gruppe der *o*DGs, zu denen die stark komplexierenden Methoxymethoxygruppen und Carbamate gehören, erlaubt eine kinetische Kontrolle der Lithiierung, die meistens mit Lithioalkylen durchgeführt wird. Zwar wird auch hier die C-H-Bindung gelockert, aber hauptsächlich führen die freien Elektronenpaare dieser *o*DGs, häufig in Verbindung mit der chelatisierenden Hilfsbase TMEDA, zu einer sehr schnellen Komplexbindung des Lithiums und somit zu einer kinetischen Begünstigung der Protonenabstraktion durch die Base gegenüber ihrem nucleophilen Angriff auf den Pyridinring. Dabei wird die stark dirigierende und komplexierende Wirkung dieser *o*DGs in der Regel durch Carbonyl- oder Thiocarbonylgruppen (Ausnahmen: z.B. Alkoxy- und Methoxymethoxygruppen) hervorgerufen. Die Carbonylfunktionen der *o*DGs werden ihrerseits durch voluminöse und elektronenschiebende Substituenten gegenüber den nucleophilen Lithiierungsbasen sterisch geschützt.

Zu betonen bleibt, daß für beide *o*DG-Gruppen die *ortho*-Position bevorzugt lithiiert wird, die zum einen die größere Acidität besitzt, zum anderen aber das stabilere Produkt liefert. Wegen der Abstoßung zwischen dem "freien" Elektronenpaar des Pyridinstickstoffes und der C-Li-Bindung wird daher das Produkt entstehen, bei dem sich die C-Li-Bindung auf der stickstoffabgewandten Seite befindet. Eine *o*DG in 3-Stellung dirigiert entsprechend bevorzugt in 4-Position, während die 2-Stellung nicht metalliert wird, vorausgesetzt, die 4-Position ist unsubstituiert.

Eine Zusammenstellung der dreizehn *o*DGs, die sich in der Pyridinchemie als synthetisch brauchbar erwiesen haben, findet sich in den Übersichten von Quéguinier et al.^[51, 71]. Welche hervorragenden Resultate die beschriebene Methode liefern kann, zeigte sich während der folgenden Arbeiten, insbesondere mit Chlortrimethylsilan als Testelektrophil. Dennoch sei darauf hingewiesen, daß teilweise kleine Variationen der Reaktionsbedingungen (z.B.: andere Basen, Temperaturen, leichte Modifikationen der Schutzgruppen) zu einem Versagen der Methode führen können. Die langwierige Suche nach den geeigneten Reaktionsbedingungen, die praktisch erst in den achtziger Jahren begonnen hat, ist sicherlich auch verantwortlich für die etwas stiefmütterliche Behandlung der direkten Metallierung von Pyridinen in der Literatur.

2.6.4 Strategie zur Herstellung 3,4-disubstituierter Pyridine als Vorstufe für II

Für die Herstellung der Bausteine des Typs II ergibt sich somit folgende Strategie: Ausgehend von einem in 3-Stellung mit einer *o*DG substituiertem Pyridin wird in geeigneter Weise die 4-Stellung lithiiert. Die reaktive Zwischenstufe wird mit einem Elektrophil abgefangen. Das so erhaltene 3,4-disubstituierte Pyridin dient als Vorstufe für die Synthesebausteine des Typs II.

2.6.5.2 Varianten zur Umsetzung der Strategie

Je nach Variante, die dem Zielbaustein **II** angepaßt ist, wurden unterschiedliche *o*DGs in 3-Stellung am Pyridin verwendet (Fluor- **2.6.6**, Brom- **2.6.7**, *O*-Methoxymethoxy- **2.6.8**, *O*-Carbamoyl- **2.6.9**, *O*-Thiocarbamoyl- **2.6.10** und *N*-Pivaloyl- bzw. Diethylcarboxamid- **2.6.11**). Dabei wurden zeitweise drei verschiedene Konzepte verfolgt, um von der lithiierten Pyridinverbindung zu den geplanten Synthesebausteinen zu gelangen (**Abb. 12**). Auch der Ersatz der Trimethylbenzylgruppe durch einen anderen Substituenten ist versucht worden.

2.6.5.1 Konzepte zur Anbindung der Trimethylbenzylgruppe an die Lithiopyridine

Im einfachsten Konzept wurde versucht, ein Trimethylbenzylhalogenid durch eine S_N-Reaktion direkt an das Lithiopyridin zu binden. Neben den synthetischen Schwierigkeiten bei der Erzeugung des disubstituierten Pyridins sind bei dieser Reaktion auch Probleme bei der Anbindung des Trimethylbenzylrestes zu erwarten. Über die direkten Reaktionen von Alkylen mit Lithiumorganylen über nukleophile Substitutionen ist bekannt, daß sie generell sehr langsam sind und daher akzeptable Ausbeuten kaum erreicht werden. Benzylhalogenide reagieren zwar besser als Alkylhalogenide, trotzdem sind zwei Nebenreaktionen von erheblicher Bedeutung: Aryllithiumverbindungen sind ebenso wie *n*-BuLi grundsätzlich zu einem Metall-Halogen austausch befähigt. Da die entstehende Benzyllithiumverbindung mit noch nicht umgesetzten Benzylhalogenid reagiert, entsteht neben dem Arylhalogenid 1,2-Diphenylethan. In Konkurrenz zum Metall-Halogen austausch steht die Abstraktion eines benzyliischen Protons durch die Aryllithiumverbindung. Als Produkt erhält man in diesem Fall neben dem Aryledukt aus dem Carbenoid bzw. dem Carben ein *cis/trans*-Stilbengemisch ^[72] (**Abb. 11**).

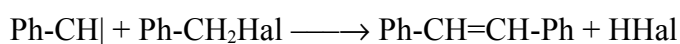
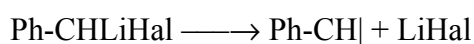
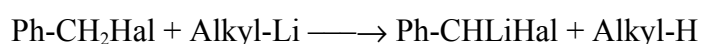
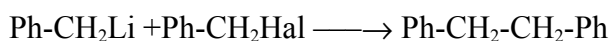
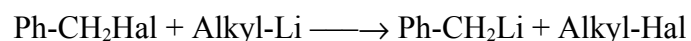


Abb. 11: Entstehung von 1,2-Diphenylethan oben und Stilbenen unten (nach Lit.^[72]).

Als zweites Konzept neben der direkten Anbindung des Trimethylbenzylrestes durch eine S_N -Reaktion wurde erwogen, das 4-Lithiopyridin zunächst in die entsprechende Brom-, Iod- oder Stannylverbindung umzuwandeln und den Trimethylbenzylrest anschließend durch eine geeignete Kreuzkopplung mit dem Pyridin zu verbinden. Allerdings sind 4-Halogenpyridine sehr instabil und die Reaktion von Benzylhalogeniden mit Arylstannanen ist nicht bekannt.

Das dritte Konzept sah schließlich vor, das 4-Lithiopyridin zunächst zu methylieren und die Acidität des entstehenden Picolins zu nutzen, um eine Picolinlithiumverbindung herzustellen, die ihrerseits als kinetisch schwächeres Nucleophil die diazierte Trimethylphenylverbindung angreift.

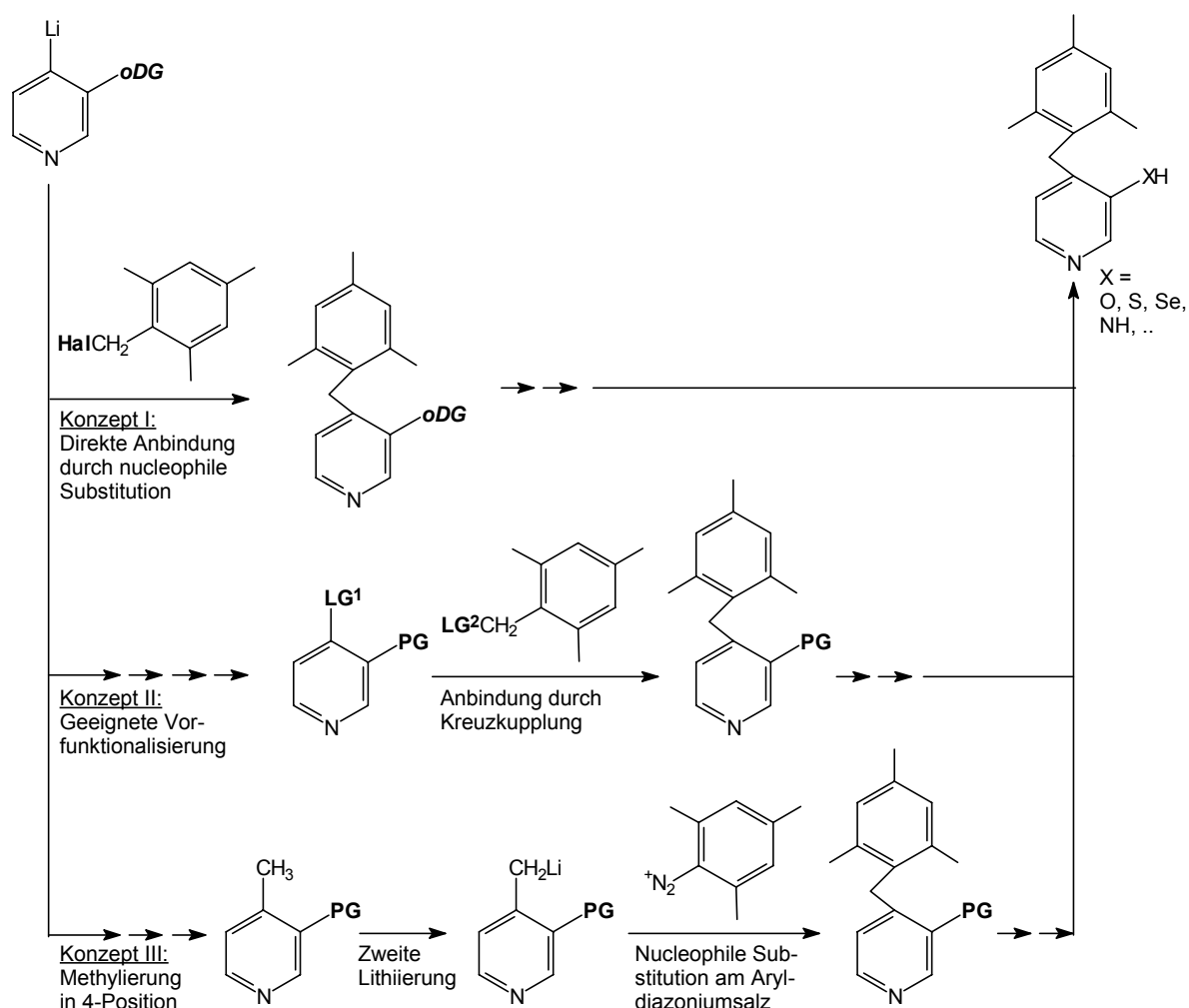


Abb. 12: Synthesekonzepte für die Bausteine des Typs **II**. (**Hal**: Cl, Br oder I; **PG**: Schutzgruppe, ggf. identisch mit der oDG ; LG^1 und LG^2 : Fluchtgruppe bei den Kreuzkopplungsreaktionen, d.h. Cl, Br, I, $Sn(Alkyl)_3$, $B(OH)_2$).

2.6.6 Von 3-Fluorpyridin ausgehende Synthesen

Bellas und Suschitzky konnten aus dem *N*-Oxid **29** die Verbindungen **45**, **46** und **47** herstellen^[73] (Abb. 13). Obwohl Ausbeuteangaben fehlen, erwähnten die Autoren, daß sich das Fluoratom "bereitwillig" durch nucleophile Reagenzien ersetzen läßt.

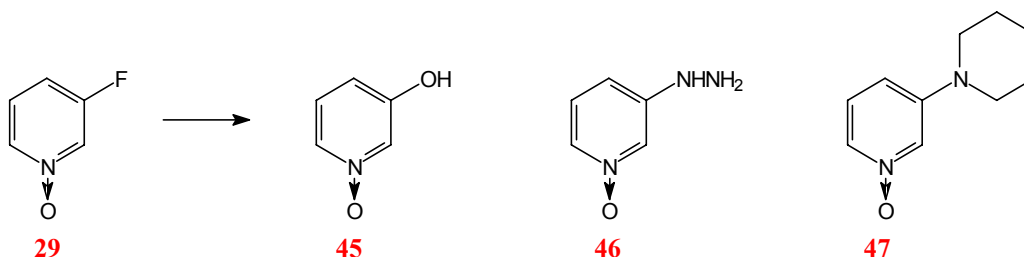


Abb. 13: **45** wurde durch Erhitzen von **29** mit 0.1 M NaOH erhalten, **46** und **47** durch Erwärmen von **29** mit überschüssigem Hydrazinhydrat bzw. Piperidin^[73].

Im Analogieschluß ist zu erwarten, daß sich Verbindung **48** als ausgesprochen flexibler Vorläufer für die Darstellung verschiedener Bausteine des Typs **II** (**49**) eignen sollte, der es zu einem sehr späten Zeitpunkt ermöglicht, die Art der 10-Verbrückung beim Farbstoff festzulegen. Da im ersten Schritt nach der Kupplung der beiden Synthesebausteine **I** und **II** ohnehin eine Reduktion des *N*-Oxides (vgl. Abb. 2, S. 6) durchgeführt werden muß, sollte auch die modifizierte Farbstoffsynthese (Abb. 14) problemlos verlaufen.

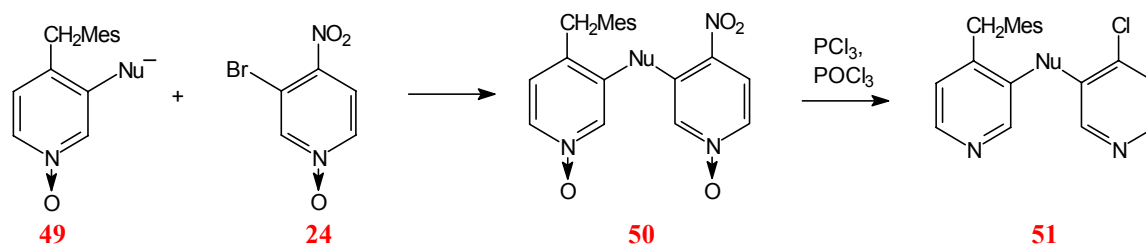
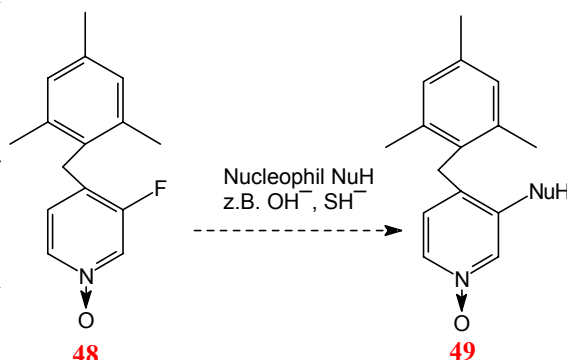


Abb. 14: Modifizierte Farbstoffsynthese unter Verwendung des von **48** bzw. **49** als Baustein **II**.

Ungeachtet der schlechten Verfügbarkeit des 3-Fluorpyridins wurde daher im Hinblick auf die Perspektiven, die dieses Molekül bietet, eine Synthese durchgeführt.

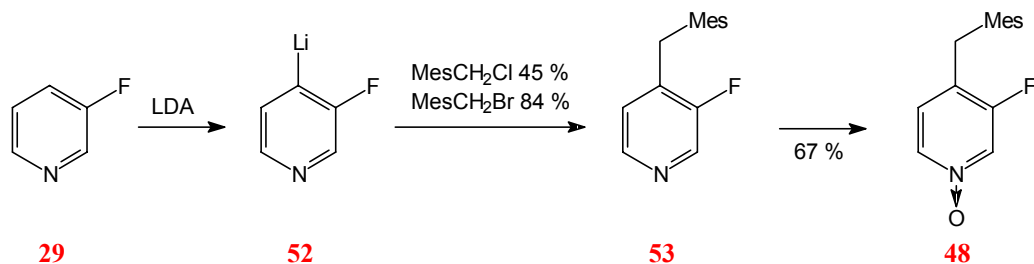
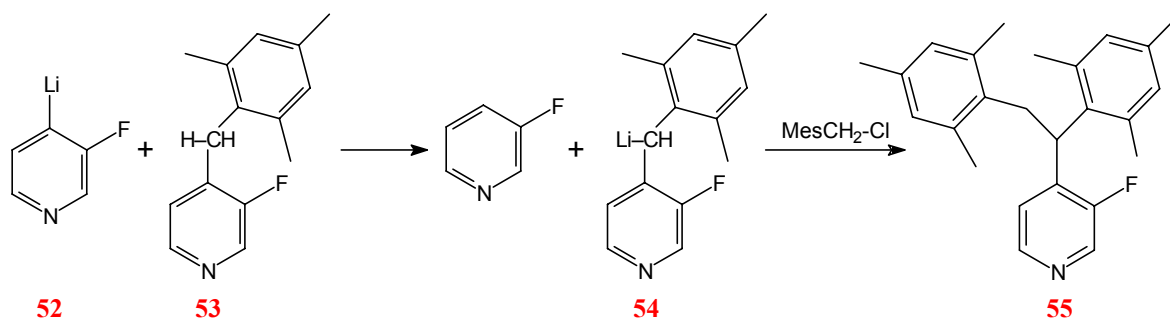


Abb. 15: Herstellung von **48** als Synthesebaustein **II**.

Während die Bildung des *N*-Oxides erwartungsgemäß und in akzeptablen Ausbeuten verlief, bot der Additionsschritt an das Lithiopyridin einige Überraschungen. Es ist bekannt, daß 3-Fluor-4-lithiopyridin **52** das wohl stabilste 4-Lithiopyridin ist. So wird elementares Iod erst bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ [58, 62] addiert. Entsprechend ist mit einer relativ hohen Ausbeute bei der nucleophilen Substitution zu rechnen. Wird mit Trimethylbenzylchlorid als Elektrophil gearbeitet, besteht das Rohprodukt nach Entfernen der leichtflüchtigen Bestandteile, also auch 3-Fluorpyridin, aus zwei Verbindungen, dem erwarteten Produkt **53** und dem Nebenprodukt **55**, das aus **53** gebildet wird.



Offensichtlich erfolgt die nucleophile Substitution des Chloratoms am Trimethylbenzylrest so langsam, daß es zwischen dem Lithiopyridin **52** und **53** zu einer Säure-Base Reaktion unter Bildung der schwächeren Base **54** kommt, die ihrerseits als Nucleophil das Trimethylbenzylchlorid angreift. Die Konkurrenz der Säure-Base-Reaktion mit der erwünschten nucleophilen Substitution mindert dabei die Ausbeute beträchtlich. Bei zwei durchgeführten Reaktionen lag der Rohproduktanteil von **53** bei 69 % bzw. 54 % und der von **55** bei 31 % bzw. 46 %. Die unterschiedlichen Ausbeuten dieser beiden Reaktionen rühren vermutlich von der unterschiedlichen Dauer der Aufwärmphase her.

Wird Trimethylbenzylbromid, das in einem späteren Stadium der Arbeit nach der hervorragenden Methode von Made und Made^[74] erhalten wurde und in praktisch beliebiger Menge verfügbar

war, als Elektrophil verwendet, dann kann das Nebenprodukt **55** nicht nachgewiesen werden. Offensichtlich erfolgt die nucleophile Substitution mit dem Bromid so sehr viel schneller, daß die Säure-Base-Reaktion zum thermodynamisch stabilerem **54** keine Rolle mehr spielt. Erwähnenswert ist, daß die Entstehung einer Verbindung vom Typ **55** ausschließlich bei der nucleophilen Substitution mit dem „reaktionsträgem“ 3-Fluor-4-lithio-pyridin **52** beobachtet wurde. Statt des gesuchten Nebenproduktes wird bei der Reaktion **57** (Abb. 16, Ausbeute 1.7 %) gefunden, das auf die Verunreinigung des eingesetzten 2,4,6-Trimethylbenzylbromides mit 1,3-Bis-brom-methyl-2,4,6-trimethylbenzol **56** zurückzuführen ist.

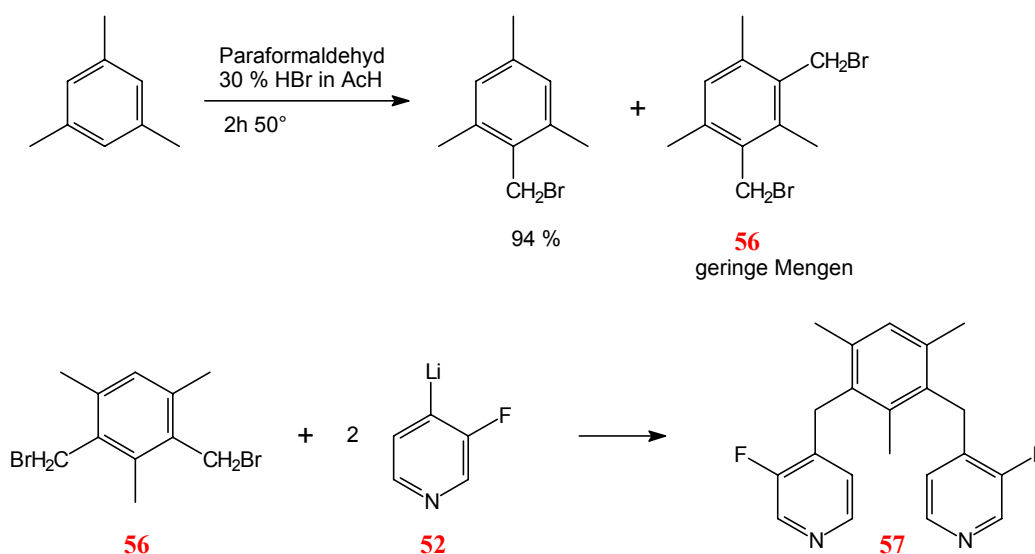
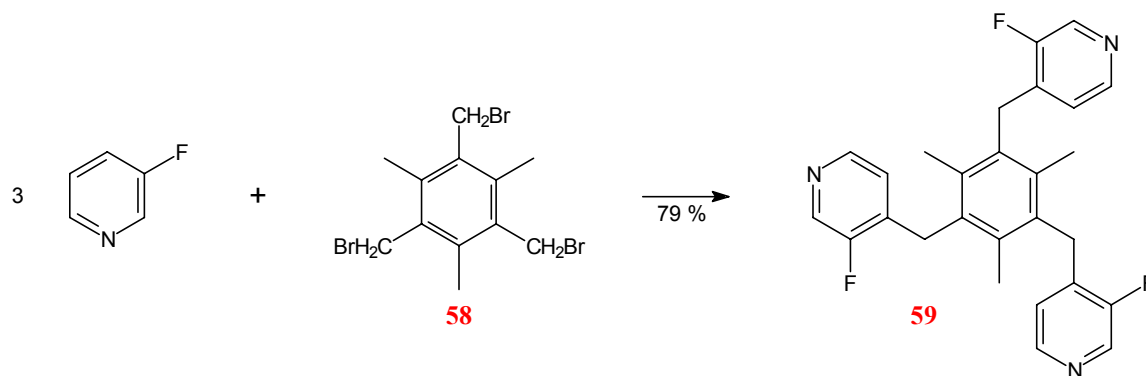


Abb. 16: Entstehungsweg der Verbindung **57**.

Das Monosubstitutionsprodukt aus **56** und dem Lithiopyridin **52** wird nicht gefunden, ist aber auch nicht zu erwarten, da jede Methyl- bzw. Methylengruppe am Aromaten die Elektronendichte erhöht, und somit die Substitution des nächsten Halogenides begünstigt. Dennoch ist die Möglichkeit, in einer Eintopfreaktion zwei Lithiopyridine an ein relativ kleines Bis-elektrophil zu addieren, etwas überraschend, zumal diese Reaktion zwar bei allen 3-Halogen-4-lithiopyridinen nicht aber bei den anderen Lithiopyridinen beobachtet wurde. Das ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß hier die Reaktionszeit bei Mehrfachsubstitutionen zunimmt und daher die Basizität der Lithiopyridine gegenüber ihrer Nucleophilie stärker zum Tragen kommt. Die Entstehung von **57** wurde zum Anlaß genommen, 3-Fluor-4-lithiopyridin **52** mit höher brommethylierten Benzolen umzusetzen. Mit **58** konnte auf diese Weise problemlos die Verbindung **59** erzeugt werden.



Die Reaktionen zu **57** und **59** sind vor allem im Hinblick auf die Einführung von Verzweigungen und Knoten bei der Herstellung von Makromolekülen oder Dendrimeren interessant, zumal auch andere Nucleophile eingesetzt werden könnten und wegen der Begünstigung der Zweit- durch die Erstsitution eine vollständige Verknüpfung zu erwarten ist. Eine entsprechende Umsetzung des – viel stärker basischen – lithiierten 3-*O*-Pyridin-*N,N*-diethylcarbamates (**120**, Abb. 36, S. 42) führte allerdings zu einem Verbindungsgemisch, das nicht aufgetrennt werden konnte.

Der Versuch, 3-Fluor-4-lithiopyridin **52** mit Hexakis-brommethylbenzol umzusetzen, mißlang, allerdings nicht, weil die Grenzen der Substitutionsreaktion überschritten sind, sondern weil die Löslichkeit von Hexakis-brommethylbenzol in THF unter Reaktionsbedingungen nicht ausreichend groß ist. Möglicherweise würde hier HMPA als Lösungsmittel oder Cosolvens bessere Erfolge bringen.

Bei dem *N*-Oxid **48** (Abb. 15, S. 22) wurde zunächst versucht, mit Natriumsulfid in DMF eine nucleophile Substitution des Fluoratoms zu erreichen. Allerdings konnte weder nach 20 h Rühren bei Raumtemperatur noch nach vierstündigem Erhitzen unter Rückfluß im ¹H-NMR-Spektrum ein Hinweis auf eine Veränderung des Moleküls gefunden werden. Der Versuch, eine Reaktion durch fünftägiges Erhitzen auf 80 °C mit Kaliumselenocyanat in DMF zu erreichen, blieb ebenso erfolglos wie der Versuch, an dem durch Zusatz der Lewis-Säure AlCl₃ in Di-*n*-butylether bei 100 °C elektronisch weiter verarmten Pyridinring das im Austritt durch die Lewis-Säure begünstigte Fluoratom durch das Nucleophil Kaliumselenocyanat zu ersetzen.

Somit wurde klar, daß **48** den Erwartungen als allgemeine Vorstufe für Synthesebausteine des Typs **II** nicht entspricht, da **48** gegenüber weichen Nucleophilen auch unter recht drastischen Bedingungen inert ist. Obwohl nicht versucht wurde, **48** mit harten Sauerstoff- und Stickstoffnucleophilen umzusetzen, ist es offensichtlich, daß die ursprüngliche Einschätzung bezüglich der

Reaktionsmöglichkeiten dieses Moleküls zu optimistisch war, weil die Breitwilligkeit mit der sich das Fluoratom des *N*-oxids **48** von Nucleophilen ersetzen läßt, überschätzt wurde. Möglicherweise erhöht die Trimethylbenzylgruppe die Elektronendichte im Pyridinsystem zu stark, um die gewünschte nucleophile Substitution durchführen zu können.

2.6.7 Von 3-Brompyridin ausgehende Synthesen

Wegen ihrer guten Wandelbarkeit sollten Metallorganyle der allgemeinen Formel **65** als Vorstufen der Synthesebausteine des Typs **II** besonders geeignet sein (**Abb. 17**).

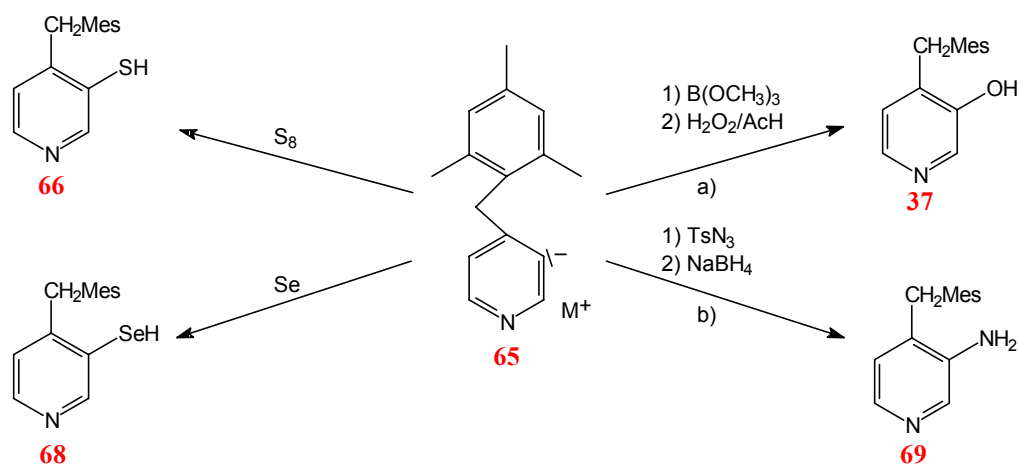


Abb. 17: Derivatisierungsmöglichkeiten zu Bausteinen des Typs **II**. a) Lit.^[75, 76] b) Lit.^[77]

Als Edukt für **65** bietet sich das entsprechende Chlorid oder besser das Bromid an. Anschließend wird ein Metall-Halogen Austausch durchgeführt. Entsprechende Versuche hatte Eggers^[15] bereits an dem Bromid **70** vorgenommen (**Abb. 18**), das über den bekannten kupferkatalysierten Weg in guten Ausbeuten (61 %^[78] bzw. 87 %^[79]) erhältlich ist. Allerdings konnte weder bei der Umsetzung des Lithium- noch des Magnesiumorganyls mit Schwefel genügend Substanz erhalten werden, um eine Charakterisierung durchzuführen. Dennoch war die Umwandlung von **70** die einzige derzeit bekannte Synthesemöglichkeit für Thiole des Typs **71**.

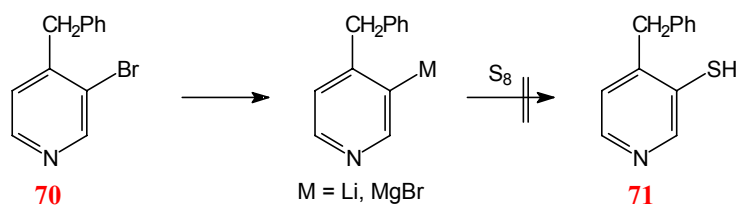


Abb. 18 : Versuche, **70** zur Herstellung von Bausteinen des Typs **II** zu nutzen.

Daher und wegen der großen Möglichkeiten dieser Methode zur Darstellung von Bausteinen des Typs **II** wurde trotz schlechter Aussichten für die geplante Umsetzung eine entsprechende Synthese von **74** begonnen.

Da der zur Synthese von **70** beschrittene Weg über das Benzylcuprat und die *N*-Acylpyridinium-verbindung^[79] mit der Trimethylbenzylgruppe nicht möglich war, wurde zunächst versucht, in Anlehnung an die Darstellung von **73**^[70], **74** durch Reaktion von 3-Brom-4-lithio-pyridin **72** mit Trimethylbenzylchlorid zu erhalten (Abb. 19).

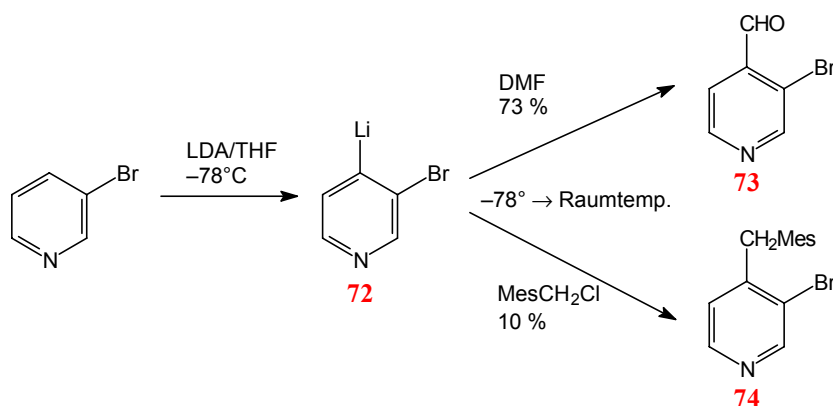


Abb. 19: Nicht optimierte Synthese des Bromids **74**.

Wegen der schlechten Ausbeute, deren Ursache anfangs unklar blieb, wurde dieser Weg zunächst zugunsten einer anderen Synthese aufgegeben und erst später, als das 2,4,6-Trimethylbenzylbromid in praktisch beliebiger Menge zur Verfügung stand, wieder aufgegriffen, diesmal mit 3-Chlorpyridin als Startmaterial, dessen 4-Lithioverbindung **75** bekanntlich stabiler ist^[68]. Unter gleichen Reaktionsbedingungen konnte eine Ausbeute von 77 % erzielt werden, ein Ergebnis, das sich im Falle des 3-Brompyridins erst nach Absenkung der Reaktionstemperaturen auf unter -90 °C erreichen ließ (85 %). Offensichtlich ist es mit dem Trimethylbenzylbromid möglich, das gebildete Lithiopyridin nahezu quantitativ abzufangen.

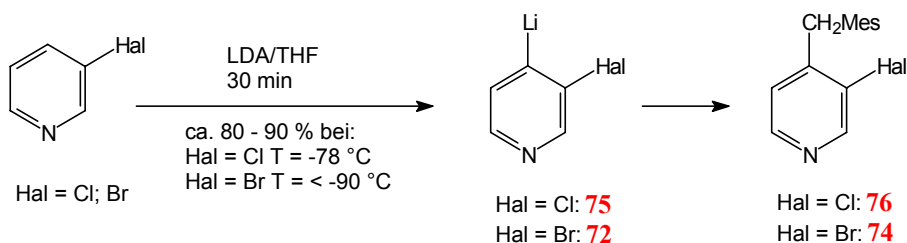


Abb. 20 : Optimierte Synthese der Halogenderivate **74** und **76**.

Dabei ist das eklatant unterschiedliche Reaktionsverhalten des 3-Brompyridins gegenüber dem 3-Chlorpyridin im wesentlichen auf den Halogen-Metall Austausch^[80] und den unterschiedlichen

Reaktionen mit Diisopropylamin zurückzuführen, wie Mallet und Quéguinier zeigen konnten^[81]. Durch die niedrigere Temperatur wird offensichtlich sowohl die Dehydrohalogenierung als auch der Halogen-Metall Austausch weitgehend vermieden (**Abb. 21**).

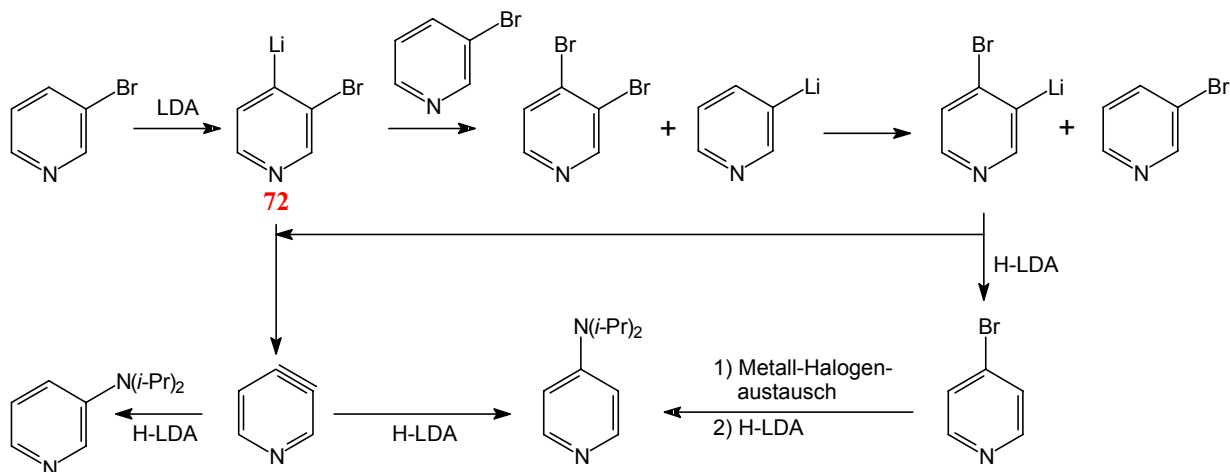


Abb. 21 : Hauptabbauwege von **72** nach Mallet und Quéguinier^[81].

Nachdem **74** in ausreichender Menge vorlag, wurde nach einer günstigen Möglichkeit gesucht, **74** in das Metallorganyl **65** (s. S. 42) zu überführen. Der einfachste Weg scheint auf den ersten Blick ein Metall-Halogen Austausch mit *n*-BuLi zu sein. Hierbei sind jedoch neben der Lithiierung mehrere Reaktionen mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit zu erwarten, ohne daß vorher klar ist, welches die Hauptreaktion sein wird (**Abb. 22**).

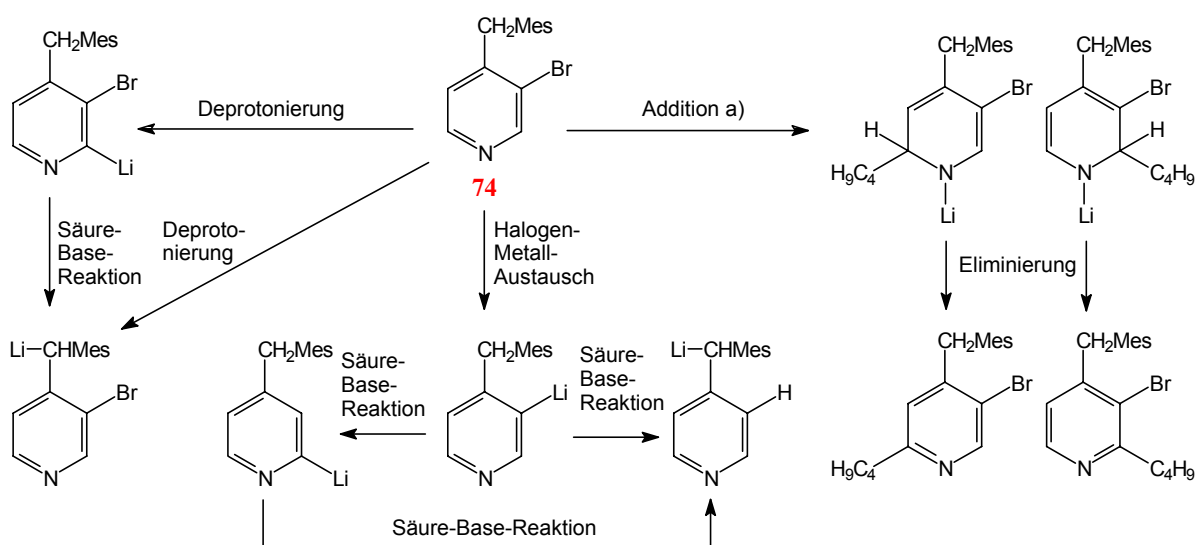


Abb. 22 : Mögliche Reaktionen bei der Lithiierung von **74** mit BuLi a) vgl. Lit.^[61].

Bei dem Lithium-Halogen-Austausch an 3-Brompyridin ist die Ausbeute mit 31 %^[82] vergleichsweise bescheiden. Im wesentlichen dürften dabei die Substitution des 2-H- bzw. 4-H-Atoms durch *n*-BuLi und die Säure-Base Reaktion mit dem acideren 4-H- bzw. 2-H-Atom (vgl. **Abb 22**) zur Verringerung der Ausbeute des Abfangproduktes geführt haben. Daher wurde **74** über die vergleichsweise aufwendige Mitführungsmethode^[83] (vgl. S. 132) unter Verwendung von Bromethan in eine Grignardverbindung überführt (Ausbeute für 3-Brompyridin nach Abfangen bis 80 %^[84, 85, 86]) und zunächst erfolglos versucht, durch Zugabe von gepulvertem Schwefel das Thiol **66** zu erhalten. Statt der erwarteten Schwefelanlagerung kam es bei der anschließenden wäßrigen Aufarbeitung zur Protonierung unter Bildung von **77** (**Abb. 23**) mit einer Ausbeute von 59 %. Offensichtlich reicht die Nucleophilie der Grignardverbindung des Elektronenmangelaromaten **78** bzw. seines Umlagerungsproduktes **79** nicht aus, den Schwefel direkt anzugreifen. Um mehr über die Möglichkeiten dieser Reaktion zu erfahren, wurde sie daher mit Iod wiederholt, wobei neben dem überraschend auftretenden Nebenprodukt **81**, und dem Hauptprodukt **77** (56 %) **80** mit einer Ausbeute von nur 13 % erhalten werden konnte (**Abb. 23**). Eine Wiederholung des Versuchs mit elementarem, gepulvertem Selen, das zwar weniger reaktiv als Iod, aber reaktiver als Schwefel ist, lieferte schließlich nur 6 % der Verbindung **68** bzw. seines dimeren Oxidationsproduktes **82** als Synthesebaustein des Typs **II**.

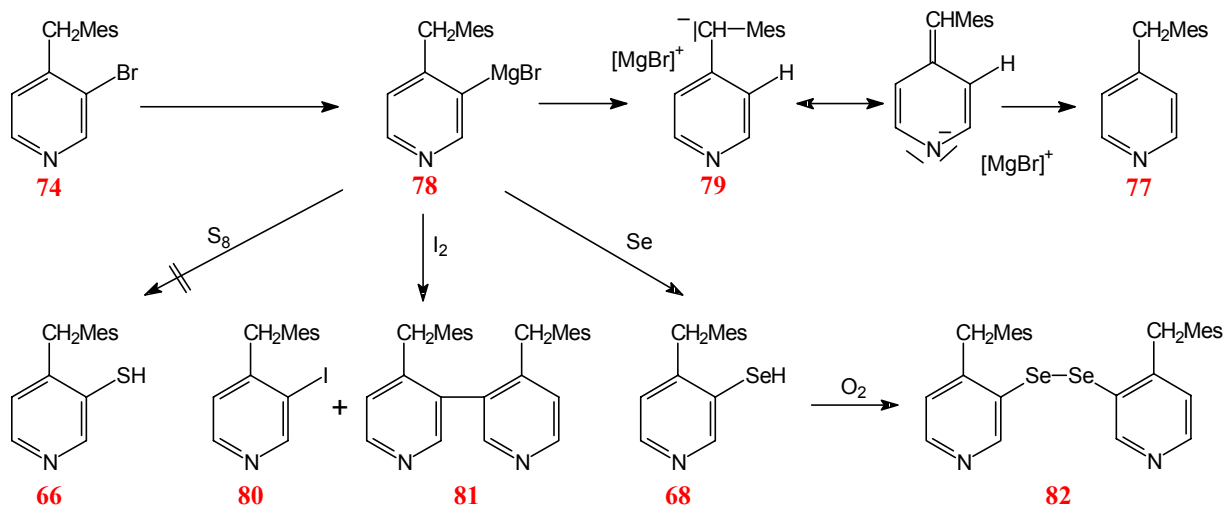


Abb. 23: Umsetzungen von **74** über die Grignardverbindung.

Die schlechten Ausbeuten, die diese Methode liefert, sind vermutlich auf die Umgrignardierung zur stabileren Grignardverbindung **79** als thermodynamisch begünstigte Hauptreaktion zurückzuführen, wobei die Addition der Primärelektrophile (S; I; Se) im Gegensatz zu Protonen an der

Brücke aus sterischen und evtl. auch elektronischen Gründen nicht erfolgen kann. Weil die Umlagerung zu **79** durch die Mitführungsmethode bedingt ist, denn zur Herstellung der Grignardverbindung wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand über einen längeren Zeitraum trocken erhitzt, sind brauchbare Ausbeuten auf diesem Syntheseweg nicht zu erwarten. Die Arbeiten an diesem vom 3-Brompyridin ausgehenden Zugang zu den Synthesebausteinen des Typs **II** wurden daher nicht weiter fortgeführt.

2.5.8 Von 3-Methoxymethoxypyridin ausgehende Synthesen

Die erste direkte Synthese des Mesitylpyridinols **37** (Abb. 6, S. 12) wurde in Anlehnung an eine Untersuchung von Winkle und Ronald^[87, 88] bearbeitet. Die Autoren hatten die Methoxymethoxygruppe als *ortho*-dirigierende Gruppe bei Lithiierungsreaktionen untersucht und im Rahmen ihrer Arbeit **89** in sehr guter Ausbeute (90 % im Rohprodukt) hergestellt (Abb. 24).

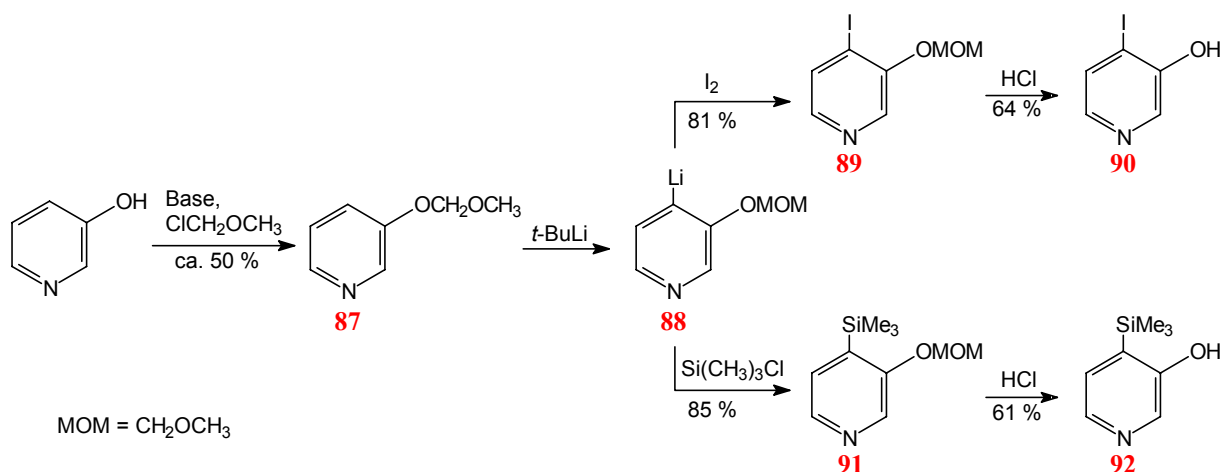
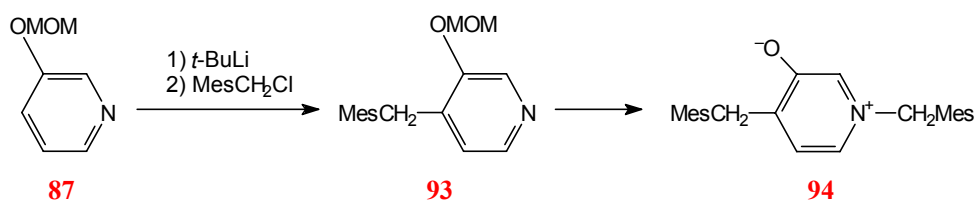


Abb. 24: Vorversuche zur *O*-MOM Variante.

Vorversuche zeigten, daß sich die Vorschrift bei vorsichtiger Reaktionsführung gut reproduzieren ließ. Nach Durchführung einiger unterschiedlicher Reaktionen zur Anbindung der dirigierenden Gruppe gelang es, 3-Hydroxypyridin mit einer Ausbeute von 58 % in **87** zu überführen. Die Lithiierung mit $t\text{-BuLi}$ und anschließende Abfangreaktion mit Iod bzw. Chlortrimethylsilan konnten in sehr befriedigenden Ausbeuten durchgeführt werden. Die schließlich durchgeführte Schutzgruppenabspaltung^[89] führte mit einer Gesamtausbeute von jeweils 30 % zu den Verbindungen **90** bzw. **92** und ließ daher erwarten, daß auf diesem Wege der Synthesebaustein **37** zugänglich sein sollte.

Bei dem entsprechend durchgeführten Versuch mit 2,4,6-Trimethylbenzylchlorid wurde jedoch nicht die erwartete Verbindung **93** erhalten, sondern mit 23 % Ausbeute ihr Folgeprodukt, das Betain **94**.



Als besonders problematisch ist die Ausbeute **94** zu bewerten, da über dieses Sekundärprodukt indirekt nachgewiesen wird, daß lediglich 23 % des Lithiopyridins **88** in gewünschter Weise reagieren. Daher ist abzusehen, daß diese Darstellungsmethode auch dann nicht allzu effektiv ist, wenn es gelingt, die Sekundärreaktion zu unterdrücken. Wie sich später in einer Vergleichsreaktion herausstellte, liegt die Ausbeute an **93** bei 67 %, wenn Trimethylbenzylbromid als Elektrophil verwendet wird. Das Folgeprodukt **94** wurde dabei nicht beobachtet, d.h. das Trimethylbenzylbromid reagierte innerhalb sehr kurzer Zeit vollständig ab.

Die ursprünglich ungünstigen Aussichten dieses Syntheseweges führten zur Entwicklung der Alternativkonzepte (2.6.5.1 S. 19) unter Berücksichtigung der Darstellung von Diazaxanthylumfarbstoffen mit anderen Substituenten als der Mesitylgruppe in der 9-Position, deren Anwendbarkeit im folgenden untersucht wurden.

Kreuzkupplungsreaktionen

Prinzipiell gibt es zwei verschiedene Methoden der meist palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen. Bei der ersten Methode, zu denen die Stille-Kopplung gehört, wird eine Bindung zwischen einem positiv und einem negativ polarisiertem Kohlenstoffatom bewirkt. Bei der zweiten Methode wird die Bindung zwischen zwei etwa gleich stark negativ polarisierten Kohlenstoffatomen geschaffen. Aus bereits bekannten Gründen ist die Polarität der Trimethylbenzyleinheit festgelegt, die Wahl der Kreuzkupplungsmethode wird durch den 4-Substituenten am Pyridin festgelegt (Abb. 25).

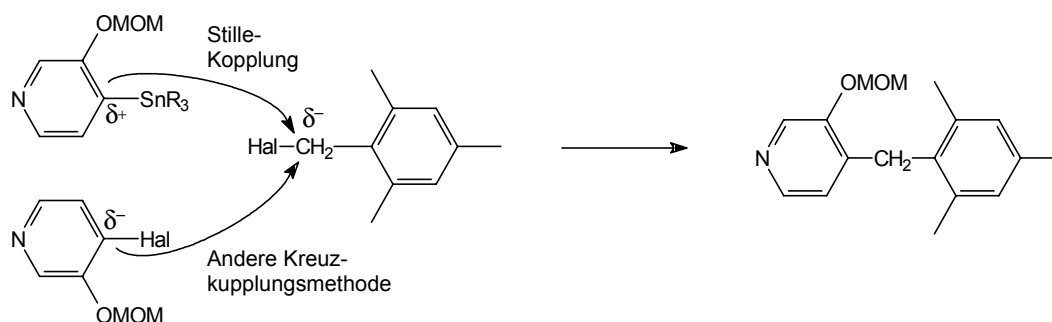


Abb. 25: Herstellung von **93** durch Kreuzkupplungsmethoden.

Nach der entsprechenden Funktionalisierung des Pyridins kann auch erst die Verbrückung mit der zweiten Pyridineinheit erfolgen und dann die Kupplung mit der Trimethylbenzylgruppe.

Die Kupplung von Benzylbromid mit Tetramethylzinn in HMPA mit $\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_4$ (Ausbeute: 70 %) ist bekannt^[90]. Die Versuche in DMF mit 2,4,6-Trimethylbenzylchlorid schlugen jedoch fehl (**Abb. 26 a**)), auch wenn statt dem preiswerter herstellbaren **95** das sterisch günstigere **96** verwendet wird. Eine Kontrollreaktion unter gleichen Bedingungen zeigte, daß sich **96** auch mit dem besonders reaktiven Iodanisol nicht kuppeln ließ. Allgemein scheint die Stille-Kupplung mit 4- bzw. 2-Trialkylstannylpyridinen nur schlecht möglich zu sein, wie ein Literaturvergleich zeigt^[91, 92]. Der Grund ist wahrscheinlich der, daß die Gesamtreaktion ihrem Wesen nach eine Oxidation des Pyridins an den besonders elektronenarmen Positionen bedingt ($\Delta_{\text{EN}} \text{C-Sn} = 0.6$). Die Überlegung, die Stille-Kopplung an einer anderen Stelle des Syntheseweges (**Abb. 26 b**)) durchzuführen, erübrigt sich, da die saure Abspaltung der Methoxymethoxygruppe zum gleichzeitigen Verlust der Trimethylstannylgruppe führt.

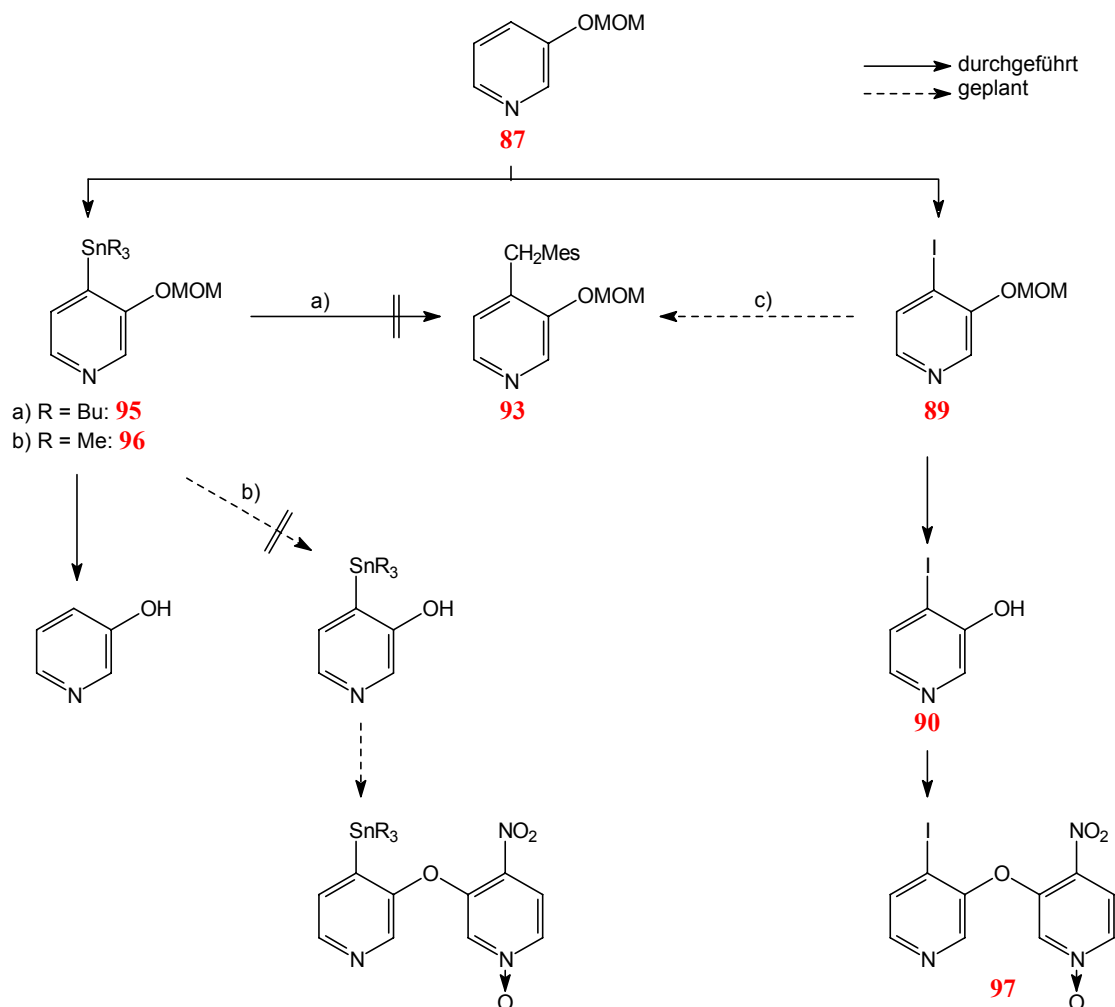


Abb. 26: Funktionalisierungen von **93** gemäß Konzept II.

Die direkte Kupplung (Abb. 25 c)) von Benzylhalogeniden mit Aryliodiden ist nicht bekannt und wurde daher nicht untersucht. Stattdessen wurde zunächst der Bispyridylether **97** hergestellt, um auf diesem Weg in einem späteren Syntheseschritt den 9-Substituenten einzuführen. Die schlechte Ausbeute an **97** (3 %) und die geringe Stabilität von **89** gegenüber Nucleophilen, die **97** wie Methanol unter Iodsubstitution zu **98** (Abb. 27) zersetzen (vgl. Lit.^[93]), ließen weitere Arbeiten an diesem Konzept gegenüber anderen Synthesewegen als wenig aussichtsreich erscheinen.

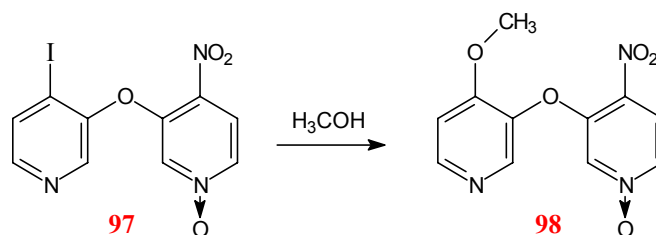
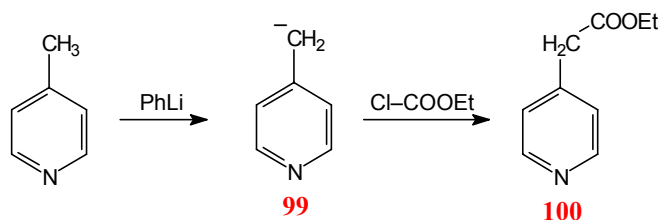


Abb. 27: Reaktion von **97** mit Methanol.

Darstellung von 4-Methyl-pyridinvorstufen, an die der spätere 9-Substituent über nucleophile Substitutionen angebunden wird.

Die Methylprotonen von 4-Picolinen haben eine hohe Acidität (pK_a (4-Picolin) = 35^[94] vgl.: pK_a (H_2O) = 31.2, pK_a (MeOH) = 29 jeweils in DMSO, pK_a von 4-Picolin in H_2O = 6.0^[95]). Daher lassen sie sich durch geeignete Basen leicht entfernen, was die Möglichkeit zu einer Seitenkettenfunktionalisierung ergibt, wie das Synthesebeispiel von **100**^[96, 97, 98] zeigt:



Entsprechend sollten Xanthyliumsalze mit verschiedenen 9-Substituenten auf folgendem Wege zugänglich sein (Abb. 27).

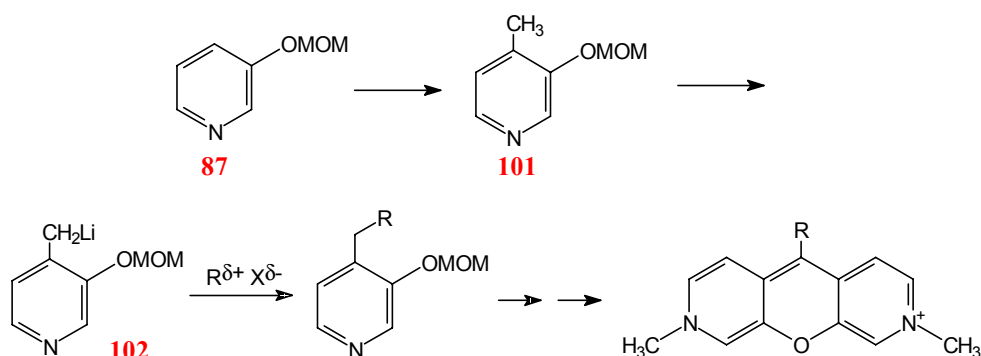


Abb. 28: Synthese von Diazaxanthylumsalzen nach Konzept III.

Für die durchgeführten Reaktionen zur Erzeugung **102** wurde statt Phenyllithium LDA gewählt, weil eine Addition dieser Base in 2- bzw. 6-Position im Gegensatz zu anderen untersuchten Basen (NaNH₂^[99, 100, 101]; Phenyllithium^[102], Lithiumdiethylamid^[97] und *n*-BuLi^[103]) auch bei höheren Temperaturen ausgeschlossen werden kann. Bei der Verwendung von *n*-BuLi können allerdings unter bestimmten Bedingungen Ausbeuten von praktisch 100 % Abfangprodukt von **102** erhalten werden^[104].

Für die entsprechenden Untersuchungen an 3,4-bifunktionalisierten Pyridinen wurde **101** aus **87** und Methyljodid in 84 %-iger Ausbeute erhalten. In Testreaktionen und im Hinblick auf eine Trimethylsilylgruppe als 9-Substituent des Farbstoffes wurden mit guten Ausbeuten die Verbindungen **113** (91 %) und **114** (78 %) (**Abb. 29**) hergestellt. Beide Verbindungen sind jedoch instabil und neigen zum Verlust der Trimethylsilylgruppe unter Rückbildung des Eduktes, was **114** für den weiteren Syntheseweg unbrauchbar macht.

Alternativ zur Trimethylsilylgruppe wurde auch die *t*-Butylgruppe als 9-Substituent am fertigen Farbstoff erwogen (**Abb. 29**).

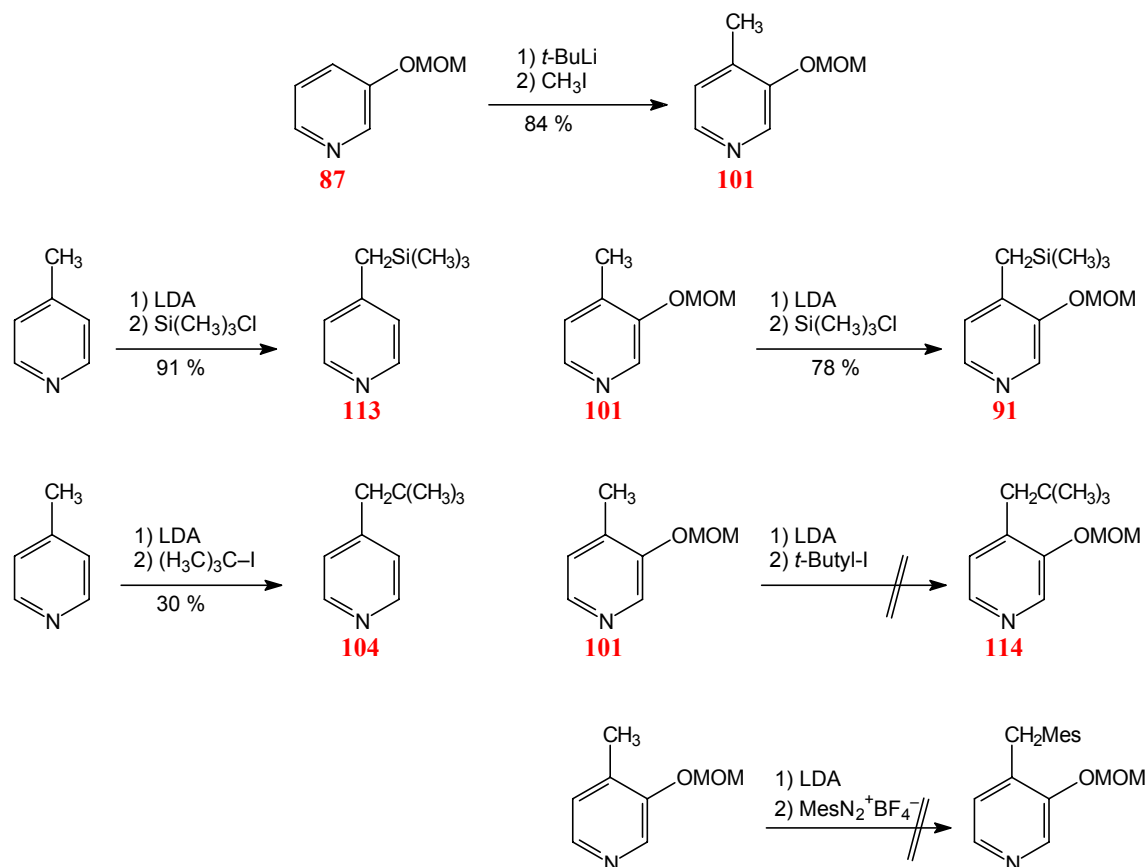


Abb. 29: Pyridinfunktionalisierungen gemäß Konzept III.

Vorversuche an der Modellverbindung 4-Picolin führten zwar zu der *t*-Butylverbindung **104**, die analoge Synthese des *t*-Butylderivates **114** aus **101** mißlang jedoch. Hieraus ist zu folgern, daß **102** basischer als **99** ist. Statt der erhofften nucleophilen Substitution an *t*-Butyliodid erfolgt ausschließlich die Eliminierung zu 2-Methylpropen unter Rückbildung von **101**. Eine erfolgreiche Umsetzung von **101** mit 2,4,6-Trimethylphenyldiazonium-tetrafluorborat konnte ebenfalls nicht erreicht werden.

Parallel zu diesen Arbeiten wurde versucht, den 9-Substituenten in einer späteren Stufe der Synthesesequenz einzuführen. Eggers^[15, 18] hatte bereits die Verbindungen **105** und **106** als Zwischenstufen der Synthese des äußerst unbeständigen und daher nicht isolierten 3,6-Diazaxanthylum-kations **107** hergestellt. Speziell **106** bietet sich für eine Derivatisierung gemäß Konzept II an, weil bei der Behandlung mit der nicht-nucleophilen Base LDA ein dem 4-Picolin sehr ähnliches Verhalten zu erwarten ist und die Darstellung des reaktiven Intermediates **108** daher unproblematisch sein sollte.

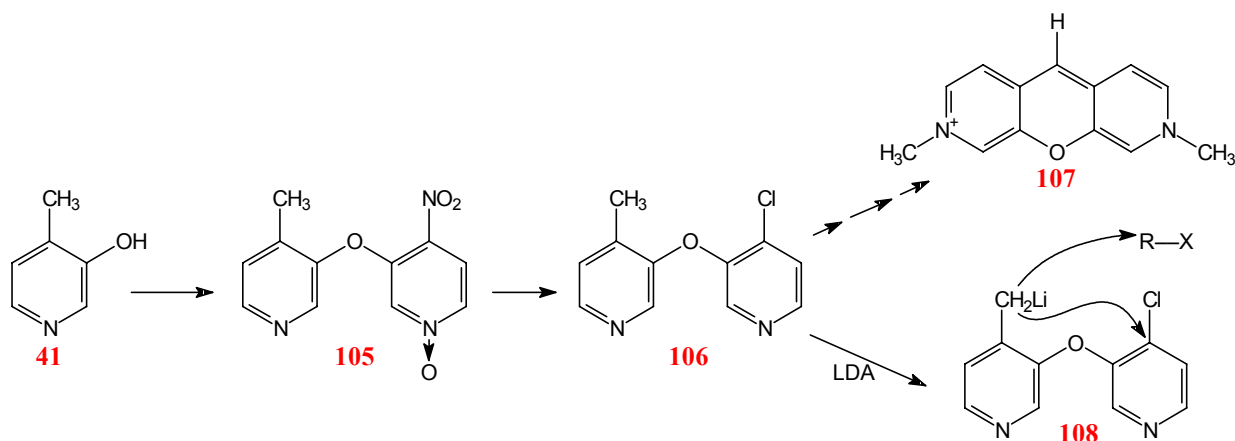


Abb. 30: Pyridinfunktionalisierungen gemäß Konzept III mit späterer Substituentenanbindung.

Als Nucleophil wurde trotz der wenig erfolgreichen Experimente mit **101** zunächst *t*-Butyliodid gewählt, das zu einer *t*-Butylgruppe als 9-Substituent am Diazaxanthyliumsalz führte. Die Auswertung des ersten Versuchs (Zugabe von *t*-Butyliodid bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$) zeigt, daß eine Anlagerung der *t*-Butylgruppe nicht stattgefunden hatte. Neben einem hohen Anteil Edukt wurde in den Produkten ein geringer Anteil **41** gefunden. Also wird wahrscheinlich das chloresubstituierte Pyridinsystem vermutlich unter Ringöffnung, zerstört. Entsprechend ist für diesen Syntheseweg eine sehr gute Ausbeute nicht zu erwarten. Das denkbare Produkt einer intramolekularen Substitution (vgl. **Abb. 30**), 2,6-Diaza-9*H*-xanthen, wurde bei der Reaktion nicht gefunden.

Da Brom als 9-Substituent sterisch anspruchsvoll ist und durch seinen $-I$ -Effekt das 9-C-Atom elektronisch verarmen sollte und über Kreuzkupplungsreaktionen leicht gegen andere Gruppen ausgetauscht werden kann, wurde **108** als zweites Nucleophil 1,2-Dibromethan angeboten. Ein Vorversuch mit 4-Picolin (**Abb. 31**) lieferte allerdings statt des erwarteten **109** das „Dimer“ **110** als Hauptprodukt (84 % nach GC). Die Reaktion v2 ist offenbar sehr viel schneller als v1 (Zugabe 1,2-Dibromethan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$).

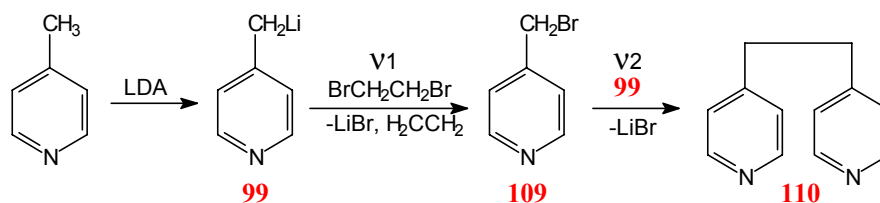
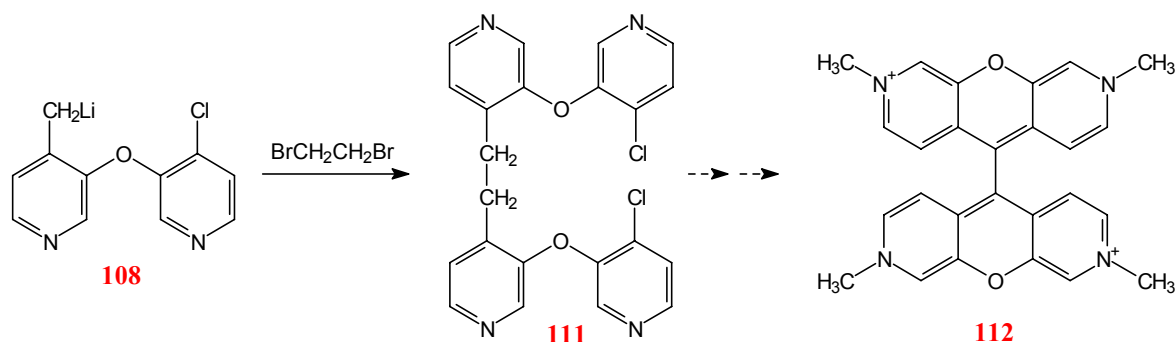


Abb. 31: „Dimerisierungsreaktion“ von 4-Picolin.

Bei der gleichen Umsetzung von **108** mit 1,2-Dibromethan wäre bei entsprechendem Reaktionsverlauf nicht mit dem bromsubstituierten Xanthyliumfarbstoff zu rechnen, sondern mit dem Dimer **112**, das ebenfalls die Anforderung der sterischen Abschirmung und orthogonalen Fixierung des 9-Substituenten erfüllen sollte.



Bei dem Versuch mit **108** wurde das 1,2-Dibrommethan bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ zugegeben, weil sich dadurch v_2 gegenüber v_1 (Abb. 31) weiter erhöhen, und die Abbaureaktionen von **108** verlangsamen sollten. Die Entstehung von **111** konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Wahrscheinlich ist **106** bzw. **108** (Abb. 30) nicht ausreichend stabil gegenüber der Lithierungsreaktion.

Direkte Anbindung anderer Substituenten als der Trimethylbenzylgruppe

Eine Modifikation des 9-Substituenten kann auch erreicht werden, indem an das Lithiopyridin durch direkte nucleophile Substitution eine andere elektrophile Alkylgruppe als der Trimethylbenzylrest angebracht wird (**Abb. 32**).

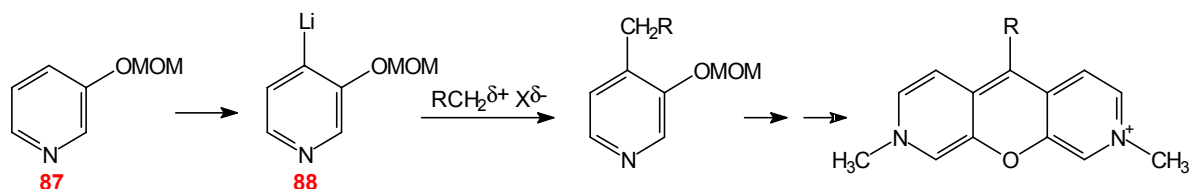


Abb. 32: Allgemeines Schema zur direkten Substituentenanbindung an **87**.

Die Ausbeuten dieser Umsetzungen sind allgemein unerwartet schlecht. Am einfachsten lässt sich das bei den Elektrophilen *t*-Butyliodid und 2,2-Dimethyliodpropan (Neopentylid) verstehen. Von beiden Verbindungen ist bekannt, daß nucleophile Substitution und Eliminierung in starker Konkurrenz stehen. Bei Verwendung des stark basischen Nucleophils **88** tritt ausschließlich die Eliminierung ein.

Wird 1,1,1-Trifluor-2-bromethan als Elektrophil eingesetzt, dürfte die die geringe Ausbeute (ca. 15 %; 1H -NMR-spektroskopisch ermittelt) an 3,4-disubstituiertem Pyridin (vermutlich **115**) im wesentlichen an der Reaktion von **88** mit zur Trifluormethylgruppe α -ständigen, durch den $-I$ -Effekt acidifizierten Protonen liegen (**Abb. 33**). Abgesehen von dieser speziellen Reaktion ist für den Trifluorethylrest, wie auch für andere elektronenziehende Substituenten, keine präparativ interessante Gesamtausbeute an Farbsalz zu erwarten, weil die sterisch und elektronisch exponierte Methylengruppe während der folgenden Syntheseschritte unerwünschte Nebenreaktionen eingehen und begünstigen sollte.

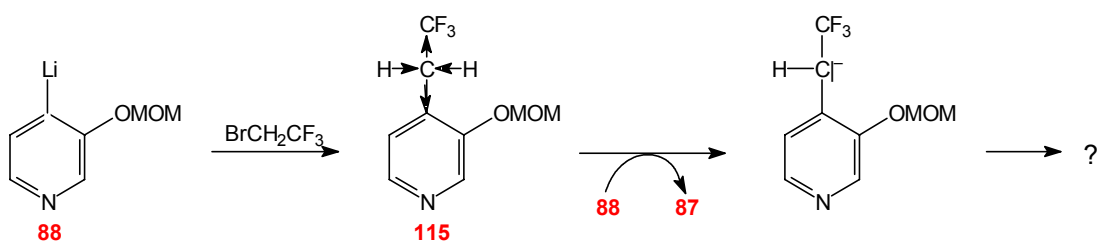
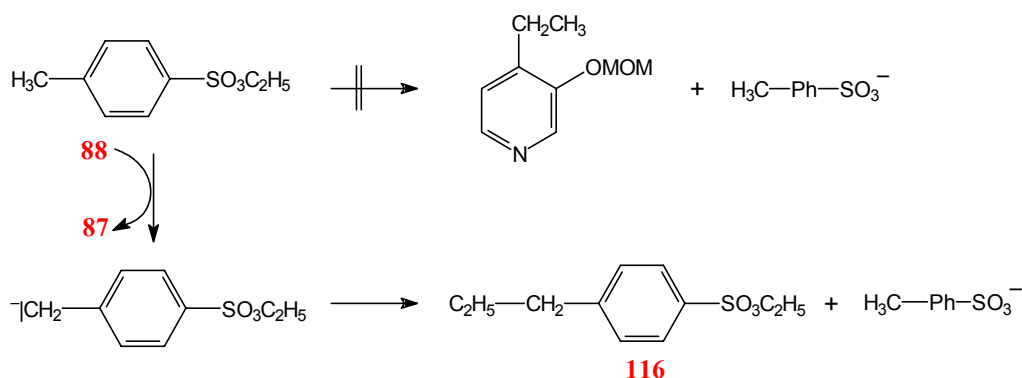


Abb. 33: Primär- und Sekundärreaktion von **88** mit $-I$ -aktivierten Elektrophilen.

Insbesondere die Umsetzungen mit *p*-Toluolsulfonsäureester und Benzylbromid zeigen, daß **88** in erster Linie eine starke Base ist und die Nucleophilie dieser Verbindung eher zweiter Stelle rangiert. Im ersten Fall findet anstelle der Ethylgruppensubstitution am Sulfonsäureester eine Seitenkettenverlängerung zum 4-Propyl-phenyl-sulfonsäure-ethylester **116** statt.



Bei der Umsetzung mit Benzylbromid konnte aus der Vielzahl an DC-Spots lediglich das Hauptprodukt *trans*-Stilben (27 %) identifiziert werden. Obwohl die Entstehung des *cis*-Isomers bei der Reaktion nicht ausgeschlossen werden kann – es wurde zu diesem Zeitpunkt weder nach Stilbenen gesucht noch mit deren Entstehung gerechnet – erscheint damit ein Substitutions-Eliminierungs-Mechanismus wie in **Abb. 34** zur Entstehung von Stilbenen wahrscheinlicher als der von Brandsma^[72] postulierte Mechanismus über Carbene (vgl. **Abb. 11**, S.19), weil bei dem Carben-Mechanismus zumindest das teilweise Entstehen von *cis*-Stilben wahrscheinlich ist, während sich das ausschließliche Entstehen von *trans*-Stilben zwanglos mit dem sterisch günstigeren *anti-periplanaren* Übergangszustand bei der Eliminierung erklären läßt.

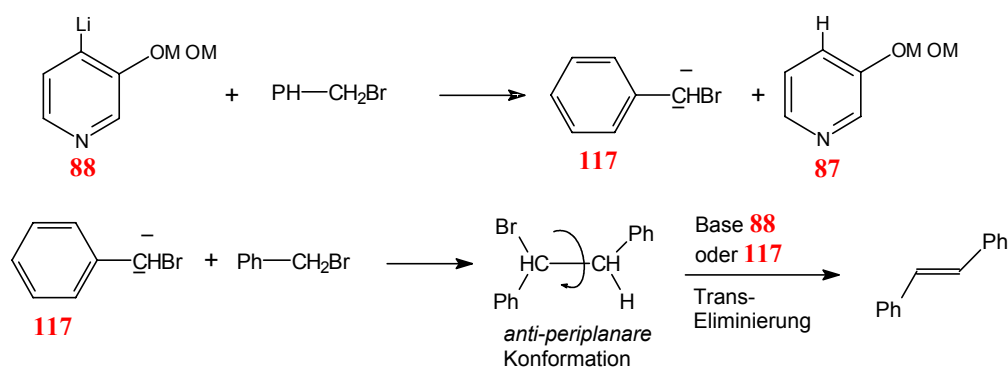
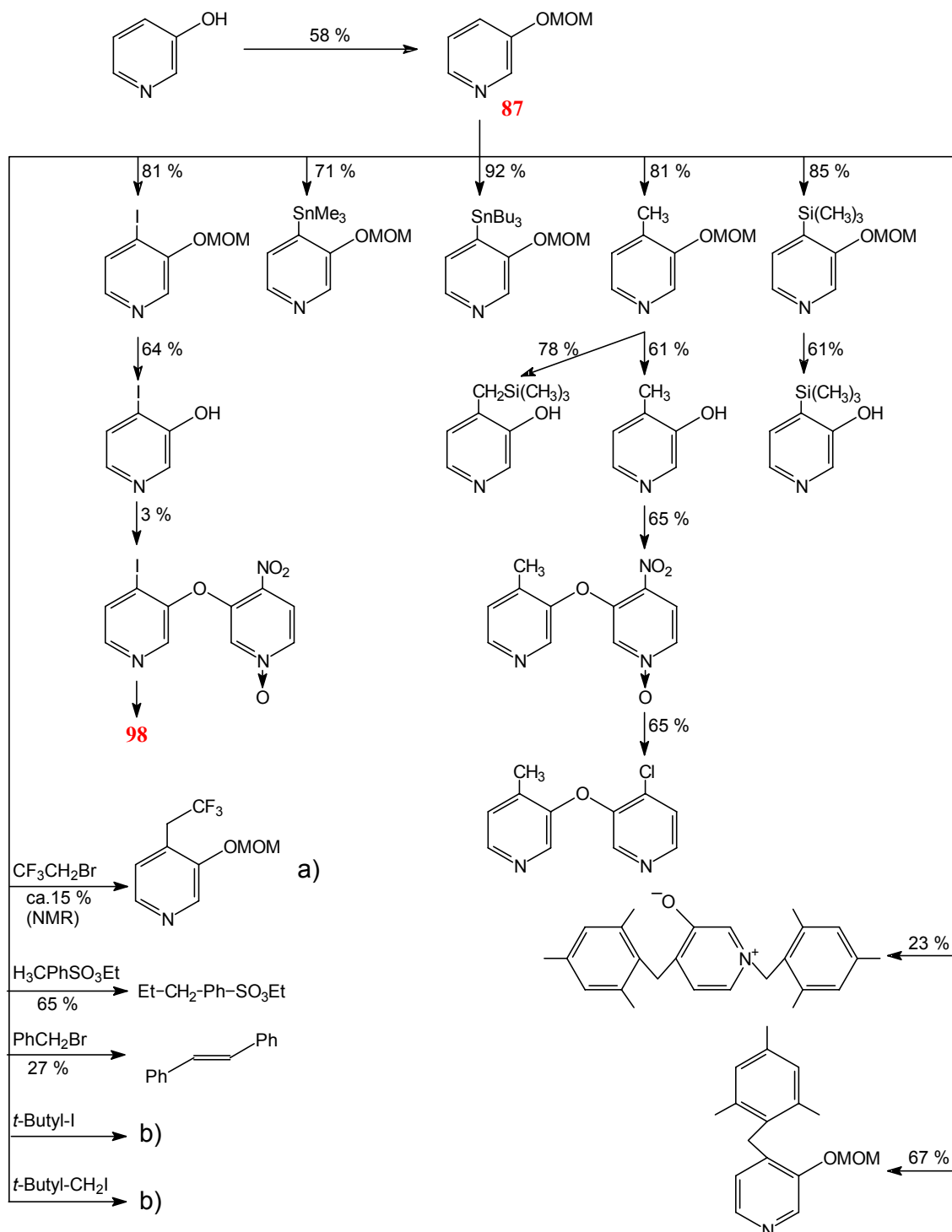


Abb. 34: Entstehung von *trans*-Stilbenen bei der Umsetzung von Benzylbromid mit **88**.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die Arbeiten mit der Verbindung **87** wenig befriedigend verlaufen sind. Zwar konnte eine Reihe 3,4-bifunktionalisierter Pyridine gewonnen werden (**Abb. 35**), aber die direkte Umsetzung zu den gewünschten Produkten gelang zunächst nicht,

Abb. 35: Übersicht. Von **87** ausgehenden Synthesen. a) Struktur nicht gesichert. b) **87** vollständig zurückerhalten.



2.6.9 Von 3-Pyridin-*N,N*-diethylcarbamate ausgehende Synthesen

Nach Untersuchungen von Miah und Snieckus eignet sich auch die *N,N*-Diethylcarbamoylgruppe als *ortho*-dirigierende Schutzgruppe bei Hydroxypyridinen^[105]. Durch Behandeln mit *sec*-BuLi/TMEDA in THF und anschließendes Abfangen des 4-Lithiopyridins mit einfachen Elektrophilen (z.B. Chlortrimethylsilan, Methyljodid, 1,2-Dibromethan) konnten auf diese Weise einige 3,4-bifunktionalisierte Pyridine in guten Ausbeuten (~ 80 %) erhalten werden. Daher wurde geprüft, ob diese Reaktion sich für die Gewinnung von **37** Synthesebaustein des Typs **II** eignet (Abb. 36).

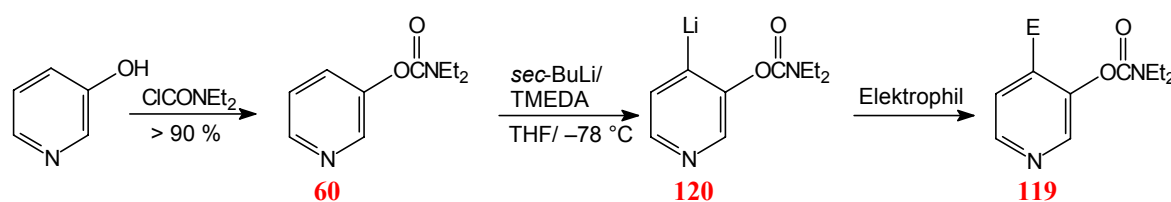


Abb. 36: Synthese 3,4-disubstituierter Pyridine mit *N,N*-Diethylcarbamate als *o*DG nach Miah und Snieckus^[105].

Nach einigen vorbereitenden Experimenten zeigte sich, daß das Edukt **60** ebenso wie das 3-*O*-Pyridyl-*N,N*-dimethylcarbamate **122** (S. 150) mit Ausbeuten von über 90 % aus 3-Hydroxypyridin herstellbar sind. Die im Vergleich zu den anderen Schutzreaktionen für die Hydroxyfunktion enorme Ausbeute liegt an der vollständigen Reversibilität der Bildung des unerwünschten *N*-Acylpyridins bei Raumtemperatur. Bei anfänglichen Substitutionsversuchen an **60** wurden zunächst die bereits bekannten methylierten (~ 90 %) und trimethylstannylierten (81 %) Verbindungen des Typs **119** erhalten. Die anschließende Schutzgruppenabspaltung unter stark basischen Bedingungen^[106] führte erwartungsgemäß zum Methylpyridinol **41** (s. S. 37) (82 %), während aus der stannylierten Verbindung ein Umlagerungsprodukt erhalten wurde (**121**, S. 152). Bei weiteren Vorversuchen wurde festgestellt, daß die teurere Base *sec*-BuLi ohne Ausbeuteverluste durch *n*-BuLi ersetzt werden kann und ein Temperaturanstieg der Reaktionsmischung bei Zugabe von **60** zur Base auf ca. –65 °C tolerierbar ist. Anders als bei Verwendung der Methoxymethoxy-Schutzgruppe bildet sich bei der Lithiierung des Pyridins kein klebriger Wandbelag, der zu einer inhomogenen und somit schlecht kontrollierbaren Reaktionsmischung führt, sondern wie auch bei den lithiierten 3-Halogenpyridinen, eine feindisperse, gut rührbare Suspension. Der ursprüngliche Versuch, bei gleichen Reaktionsbedingungen das Dimethylcarbamate **122** statt des Diethylcarbamats **60** einzusetzen, mißlang. Bei zwei Versuchen führte die

Zugabe des Pyridins zur Base zu einem ungewöhnlich schnellen, starken Temperaturanstieg. Da nach der Aufarbeitung der organischen Phase im ^1H -NMR-Spektrum keine Aromatenpeaks gefunden wurden, ist anzunehmen, daß **122** unter Ringöffnung abgebaut wird. Warum allerdings **122** gegenüber den gleichen Reaktionsbedingungen so viel empfindlicher ist als **60**, konnte nicht geklärt werden.

Nachdem das Reaktionsverhalten des Lithiopyridins ausreichend sicher abschätzbar war, wurde zunächst eine Umsetzung von **120** mit 2,4,6-Trimethylbenzylchlorid vorgenommen, und erstmals ein Zugang zum Mesitylpyridinol **37** mit einer Ausbeute an der Vorstufe **123** (Abb. 37) von 32 % erhalten. Nach Ersatz des Chlorides durch das Trimethylbenzylbromid konnte die Ausbeute für diesen Syntheseschritt auf 82 % in einem 0.1 M (!) Ansatz verbessert werden. Als Nebenprodukt bei dieser Reaktion fällt das bereits bekannte Dimer **38** an, das nach einem Metall-Halogen-Austausch zwischen dem Lithiopyridin und einem Trimethylbenzylbromid sowie anschließende nucleophile Substitution entsteht.

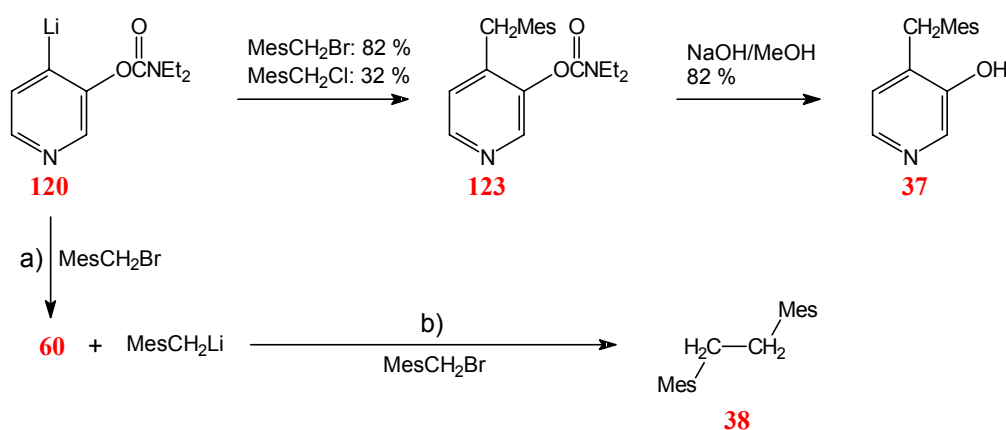
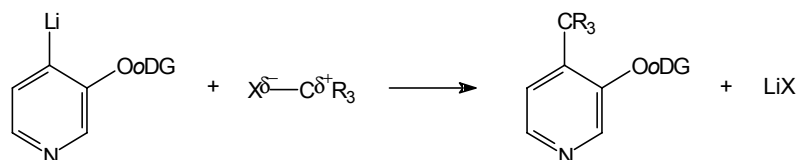


Abb. 37: Reaktion von **120** mit Trimethylbenzylhalogeniden. Haupt- und Nebenprodukte. a) Metall-Halogen-tausch, b) Nucleophile Substitution. Der Verlust an MesCH_2Br auf diesem Wege beträgt 18 % des gesamten Eduktes

Nach der Schutzgruppenabspaltung, für die eine weitere Aufarbeitung der etherlöslichen Bestandteile der Reaktion nicht notwendig war, stand ein guter Zugang zu **37** als Synthesebaustein **II** zur Verfügung: aus 3-Hydroxypyridin war **37** in drei Schritten ohne chromatographische Trennung in einer Gesamtausbeute von 54 % in ausreichender Menge erhältlich.

Weitergehende Versuche, die sich an das Konzept I mit anderen Gruppen als dem Mesitylrest und III (2.6.5.1) anlehnten, und die Umsetzung von **120** mit verschiedenen Elektrophilen zum

Inhalt hatten, wurden wegen zu geringer Ausbeuten an den gewünschten Substitutionsprodukten neben sehr großen Mengen unidentifizierter Hauptprodukte (^1H -NMR-spektroskopische Kontrolle) nicht näher untersucht. Nach diesen erfolglosen Versuchen zur Umsetzung von **120** mit den Elektrophilen Benzylbromid, Benzaldehyd, DMF, *N*-Piperidinaldehyd bzw. mit 1,3,5-Trisbrommethyl-2,4,6-trimethylbenzol, die sich auch mit ähnlichen Untersuchungen von Eggers^[15] decken, bleibt festzustellen, dass die Erfüllung des einfachen Reaktionsschemas



eher eine Ausnahme ist, die nur wenigen Kohlenstoffelektrophilen vorbehalten bleibt. Die Ursache dürfte in der bereits erwähnten, gewaltigen Basizität der hier verwendeten 3-*O*-4-Lithiopyridine liegen, die größer als die von Phenyllithium ist (**Abb. 10**), wobei allerdings das *O*-MOM wahrscheinlich etwas stärker basisch ist als das *O*-Carbamat, welches eine höhere Neigung zu Umlithierungen durch Lithium-Halogen-Austausch mit dem Elektrophil besitzt. Bei allen Umsetzungen der 3-*O*-Lithiopyridine fanden sich bei den Umsetzungsversuchen üblicherweise ungewöhnlich große Mengen des reprotonierten Pyridineduktes wieder, die von schwierig zu identifizierenden Reaktionsprodukten begleitet wurden.

2.6.10 Von 3-*O*-Pyridin-*N,N*-dialkylthiocarbamaten ausgehende Synthesen

Zur Darstellung des Bausteintyps **II** mit einer Thiofunktion in 3-Stellung hatte Eggers^[15] einige Versuche unternommen, die hier ausgehend von den kommerziell erhältlichen Edukten, 3-Hydroxypyridin und 3-Pyridinsulfonsäure, in einer Übersicht zusammengefaßt werden sollen (Abb. 38).

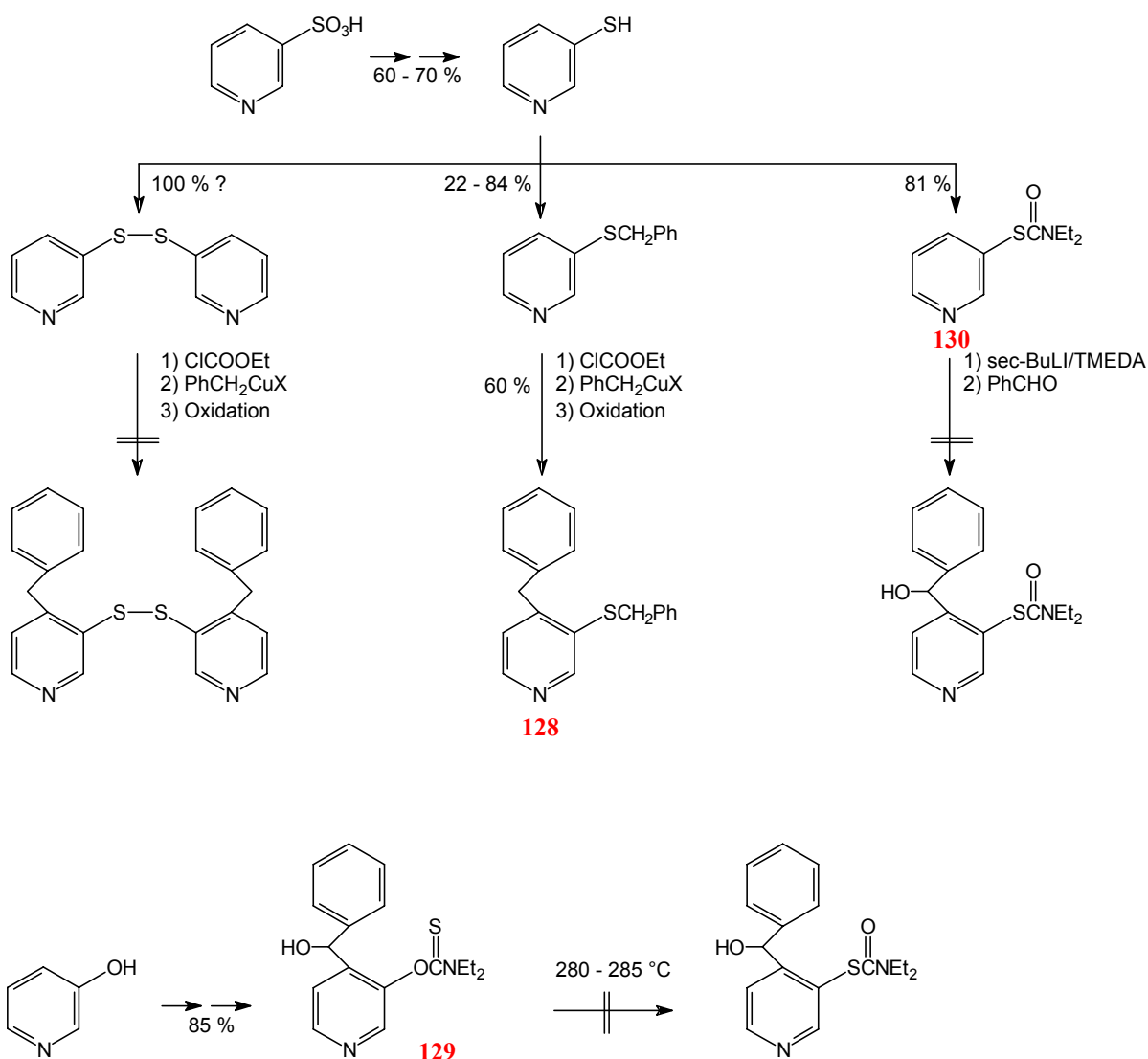


Abb. 38: Synthesebaustein **II**. Bekannte Versuche nach Eggers^[15].

Als wichtigste Vorstufe wurde von Eggers **128**, das nicht entschützt werden konnte, mit Gesamtausbeuten von 8 - 35 % erhalten. Wegen der Schwierigkeiten, aus den Trimethylbenzylhalogeniden metallorganische Verbindungen zu erhalten, ist dieser Syntheseweg jedoch wenig aussichtsreich. Eine weitere bekannte, von 4-Ethylpyridin ausgehende, achtstufige Synthese

liefert 4-Ethylpyridin-thiol-(3)^[107]. Die Gesamtausbeute beträgt allerdings nur 7 % und eine Übertragbarkeit mit **77** (Abb. 23) als Edukt ist nicht unbedingt gegeben, weil der Syntheseweg elektrophile aromatische Substitutionen enthält, die vermutlich eher am elektronenreichen Trimethylbenzylrest erfolgten als am Pyridin. Da auch die Versuche mit **74** wegen der Acidität der Methylenprotonen wenig befriedigend verliefen, wurde der vom 3-Hydroxypyridin ausgehende Syntheseweg trotz der schlechten Aussichten näher untersucht.

In Anlehnung an Beaulieu und Snieckus^[108], die mit dem Diethylthiocarbamat **130** arbeiteten, wurde zunächst das preisgünstigere Dimethylthiocarbamat **131** (91 %) (Abb. 39) hergestellt. Umsetzungsversuche mit den Lithium-Basen LDA, *n*-BuLi sowie *n*-BuLi/TMEDA und Trimethylsilylchlorid als Elektrophil zeigten, daß sich die Verwendung des teuren LiTMP nicht vermeiden ließ. **131** ist also acider als **87** und **60**, aber nicht so stark sauer wie die 3-Halogenpyridine. Das zeigt auch die gute Ausbeute der Reaktion von **130** mit Benzaldehyd (85 %^[108]). Es gelang, ähnlich gute Ausbeuten an **132** wie Beaulieu und Snieckus mit dem entsprechenden Diethylcarbamate (87 %) zu erhalten⁹⁾. Die in 4-Stellung bromierte Verbindung **239** (S. 168), deren Herstellung an das Konzept II (2.6.5.1) anknüpft und noch weniger stabil sein sollte als das vergleichbare Iodid **89**^[109], zersetzt sich – auch im Kristall – bei Raumtemperatur innerhalb kurzer Zeit. Wahrscheinlich findet unter Bromsubstitution über die Bildung der 4-Pyridinium-pyridinverbindung eine Polymerisation statt. Auf weitere Experimente wurde daher verzichtet.

Der anschließend durchgeführte Testversuch zur Kwart-Newman-Umlagerung (**132** zu **133**) bei 300 °C in Reinsubstanz lief zufriedenstellend ab, so daß nach Schutzgruppenabspaltung die Testsubstanz **134** aus 3-Hydroxypyridin mit einer akzeptablen Gesamtausbeute von ca. 50 % hergestellt werden konnte.

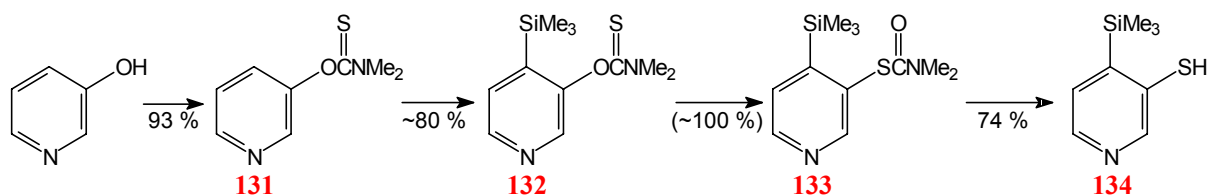


Abb. 39: Testsequenz zur Darstellung von Thiolen als Synthesebaustein II.

- i) Es handelt sich um Rohausbeuten (~ 80 %), die bei der Reinigung der Wachse erheblich gemindert wurden. Allgemein wurde festgestellt, daß die hier erwähnten Carbamate und Thiocarbamate, auch wenn sie analysenrein sind und über 100 °C schmelzen, bei Raumtemperatur erst nach Wochen erstarrten oder kristallisierten.

Diese Erfahrungen ließen erwarten, daß sich die Synthesesequenz auch dann durchführen läßt, wenn statt mit der Trimethylsilylgruppe mit der empfindlicheren Trimethylbenzylgruppe gearbeitet wird und die Verbindung **66** als Baustein **II** auf diesem Wege erhältlich ist. Das war tatsächlich auch der Fall. Allerdings zeigte sich, daß für eine akzeptable Ausbeute jeder Syntheseschritt optimiert werden mußte.

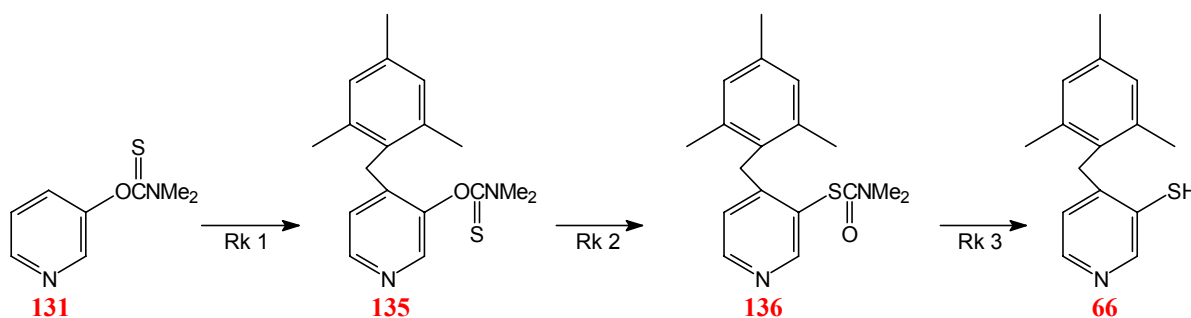


Abb. 40: Synthese von **66** als Baustein **II**.

Auf der Suche nach einer effektiven Darstellungsmethode des Eduktes für die Umlagerung wurden folgende Wege beschritten:

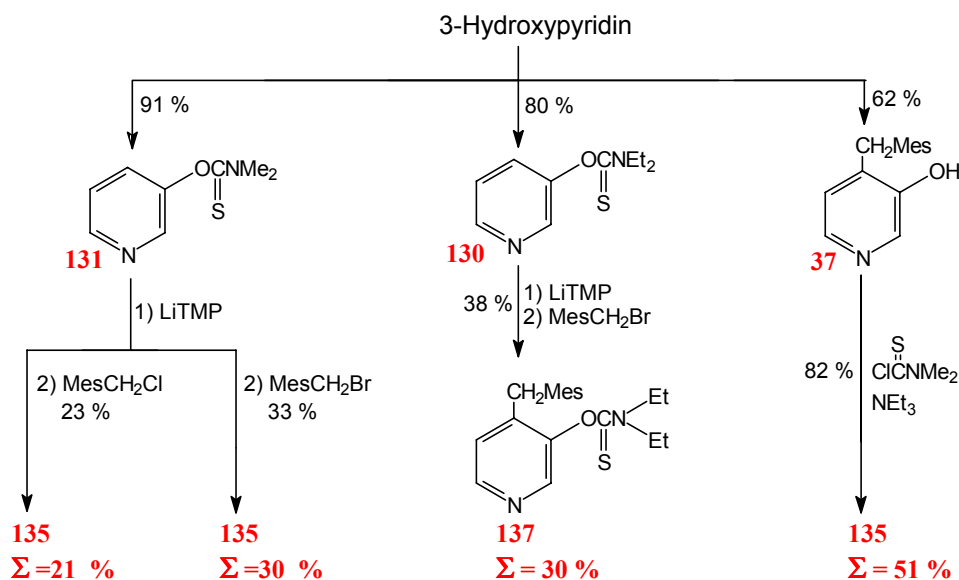


Abb. 41: Optimierung des Syntheseweges zum Edukt der Kwart-Newman Umlagerung.

Die Kupplungsversuche mit den Trimethylbenzylhalogeniden verliefen – selbst bei der Verwendung des Bromides – in unerwartet schlechten Ausbeuten. Der wesentliche Grund hierfür ist die Bildung des Nebenproduktes **138** (MesCH₂-S-CH₂Mes), die 30 - 40 % des eingesetzten

Trimethylbenzylhalogenides verbrauchte. Nach den Erfahrungen bei der Lithiierung der Carbamate **60** und **122** lag es nahe, analog das Diethylthiocarbamat **130** einzusetzen. Durch den Wechsel zur Dimethylthiocarbamatgruppe wurde – anders als bei den Carbamaten – die Reaktion nicht sichtlich beeinflusst: die Ausbeuten an **137** und dem Nebenprodukt **138** änderten sich nicht signifikant. Der dritte und effizienteste Herstellungsweg geht schließlich von dem bequem zugänglichen **37** aus und bedarf keiner chromatographischen Trennung.

Snieckus und Beaulieu führten die Kwart-Newman Umlagerung (**Abb. 40**, RK2) in Diphenylether durch. Dieses Verfahren ist gegenüber dem Arbeiten in Reinsubstanz^[106] – intermolekulare Nebenreaktionen spielen bei Umlagerungen in der Regel eine vernachlässigbare Rolle⁹⁾ – mit folgenden Nachteilen behaftet:

1. Der Siedepunkt des Diphenylethers liegt mit 259 °C unter der üblichen Umlagerungstemperatur von ca. 300 °C, daher muß mit dem Ether mit aufwendigeren Sicherheitsvorkehrungen unter Druck gearbeitet werden.
2. Durch den Lösungsmittelzusatz steigt infolge der Massenzunahme die Wärmekapazität, so daß sich die Aufheiz- und Abkühlphasen verlängern, was wiederum zu einer stärkeren thermischen Belastung der Substanzen führt.
3. Der Ether muß zugesetzt und vor allem von der Substanz wieder entfernt werden.

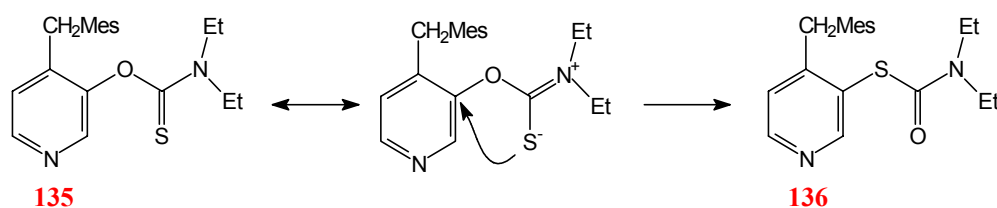
Entsprechend wurde bei allen Versuchen zur Kwart-Newman Umlagerung die Substanz (0.1 bis ca. 6.0 g) in evakuierten Glasampullen eingeschmolzen. Die Ampullen wurden in einem vortemperierten Ofen erhitzt und vor dem Öffnen zur ¹H-NMR-Kontrolle bei Raumtemperatur an der Luft abgekühlt.

Neben **135** wurde bei den Testreaktionen auch sein Hydrochlorid eingesetzt, weil infolge der elektronischen Verarmung durch die Pyridiniumbildung die nucleophile Substitution (**Abb. 42**) in 3-Stellung so begünstigt wird, daß die Umlagerung bei der einer um ca. 50 °C niedrigeren Temperatur stattfindet^[106]. Die Ergebnisse der durchgeführten Versuchsreihen sind in **Tab. 1** aufgelistet.

i) Das Arbeiten mit Lösungsmittel ist sinnvoll, wenn intermolekulare Reaktionen minimiert werden sollen. Bei den hier benötigten Bedingungen (ca. 300 °C) wäre allerdings das Arbeiten in Gasphase sinnvoller.

Tab. 1: Umlagerungsversuche von **135** zu **136**.

135 \longrightarrow 136				135 \times HCl \longrightarrow 136 \times HCl			
Temp. [°C]	Dauer [min]	Edukt [%] ^{a)}	Produkt [%] ^{a)}	Temp [°C]	Dauer [min]	Edukt [%] ^{b)}	Produkt [%] ^{b)}
260	960	c)	c)	200	30	38	43
300	30	57	d)	220	15	73	19
240	15	95	5	230	15	22	65
250	15	93	7	240	15	14	67
260	15	81	19	250	15	28	44
270	15	71	29	257	15	7	68
280	15	30	70	240	10	95	5
290	15	28	72	240	15	14	67
300	15	0	100	240	20	27	42
300	15	14	86	Die Angaben wurden aus den ¹ HNMR-Spektren (CDCl ₃) der Rohprodukte erhalten. Zur Mengenbestimmung wurden verwendet die Integrale der NCH ₃ -Gruppen ^{a)} , der Methylengruppen ^{a)} sowie die 2-H-Atome ^{b)} von 136 \times HCl. ^{c)} Massive Molekülumlagerungen; ^{d)} Nebenprodukt 139 29 % s. S.175.			
305	15	25	75				
310	15	4	96				
310	15	5	95				
315	12	5	95				
315	15	0	100				
315	15	0	100				

Abb. 42: Kwart-Newman Umlagerung von **135** zu **136**, Mechanismus nach Newman und Karnes^[106].

Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Die Kwart-Newman Umlagerung liefert bei möglichst kurzer Reaktionszeit die besten Ausbeuten. Bei längerem Erhitzen nimmt der Anteil an Zersetzungsprodukten zu.
- Die Hydrochloride sind für diese Umsetzung ungeeignet, offenbar führt das saure Milieu zu leichter Zersetzung der Substanzen, wobei insbesondere elektrophile aromatische Substitutionen in hohem Maße beteiligt sein dürften.
- Die Umsetzung verläuft bei optimalen Bedingungen (315 °C; 15 min) quantitativ.

Trotz des zufriedenstellenden Verlaufes der Umlagerungsexperimente im Testmaßstab erwies es sich als sinnvoll, an dieser Stelle eine chromatographische Reinigung durchzuführen, da speziell bei größeren Ansätzen Verunreinigungen mit Edukt und Nebenprodukten (z.B. **140**; Abb. 43) auftraten, die bei den Folgereaktionen zu den Verbindungen **37** bzw. seinen Folgeprodukten geführt hätten. Diese wären aber wesentlich schlechter von den gewünschten Produkten abzutrennen gewesen. Insgesamt konnten in mehreren Ansätzen zu je ca. 5 g reproduzierbare Ausbeuten um 90 % erhalten werden.

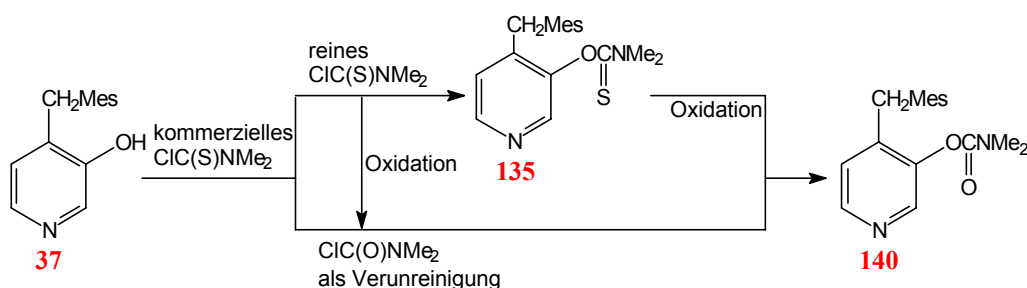


Abb. 43: Entstehung des Nebenproduktes **140** bei der Synthese von **136**.

Die anschließende Schutzgruppenabspaltung (RK 3, Abb. 40) ist zwar prinzipiell unproblematisch (Rohausbeute 93 %), allerdings läßt sich das Produkt **66** nur sehr schlecht isolieren, weil die Thiol-Funktion von **66** gegenüber der Hydroxyfunktion von **37** eine größere Acidität besitzt (vgl. Abb. 44). Infolgedessen ist eine NMR-Untersuchung wegen des Gleichgewichtes mit der Betainstruktur in den üblichen Lösungsmitteln kaum möglich, zumal **66** latent ein sehr starkes Nucleophil ist, demgegenüber selbst Dichlormethan nicht inert ist, wie die Bildung von **141** bei Kristallisationsversuchen zeigt (Abb. 44).

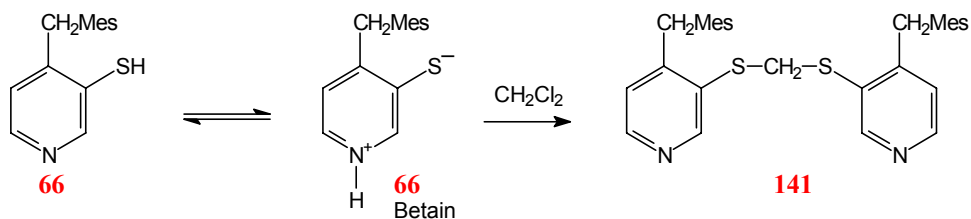


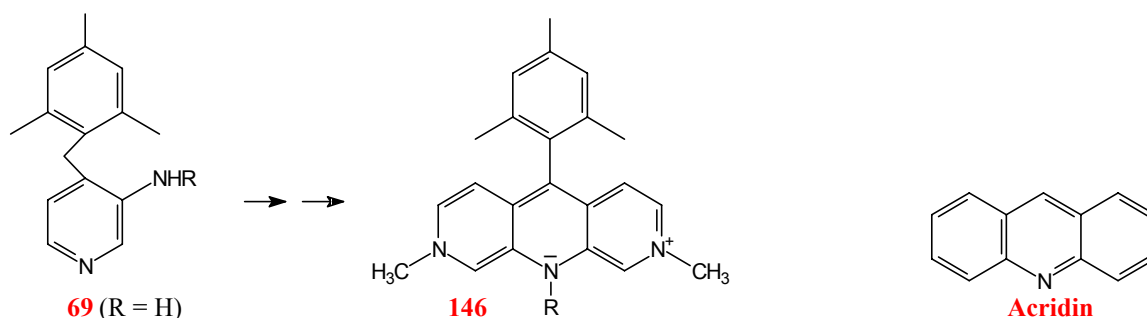
Abb. 44: Latente Nucleophilie von **66**.

Das Problem konnte zufriedenstellend gelöst werden, indem **66** gleich nach der Schutzgruppenabspaltung in das Hydrochlorid überführt wurde, das allerdings in CHCl_3 nur mäßig beständig ist. Der Einsatz des Hydrochlorides für die folgende Synthese erwies sich als unproblematisch.

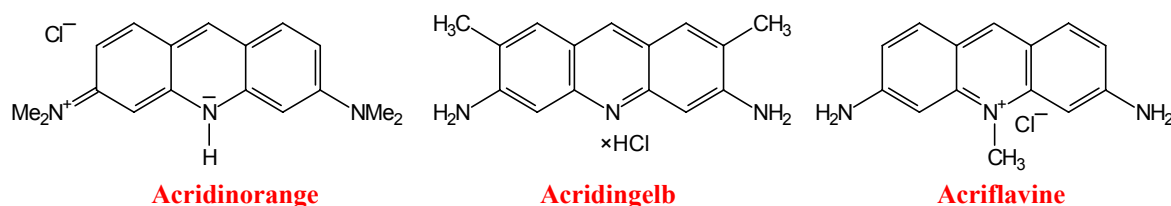
Somit war es möglich, **66** als Synthesebaustein **II** aus 3-Hydroxypyridin in entweder sechs Syntheseschritten mit einer Gesamtausbeute von 43 % oder in vier Schritten mit 24 % Ausbeute herzustellen.

2.6.11 3,6-Diaza-acridinylium-farbstoffe

Ein weiterer denkbarer Synthesebaustein des Typs **II** ist die Aminoverbindung des Pyridins **69** (R = H), der zu dem vom Acridin abgeleiteten Farbstoff **146** (R = H), einem Vertreter der unbekannten 3,6-Diaza-acridinyliumfarbstoffe führen würde.



Derzeit bekannte Acridinfarbstoffe sind z.B. das Acridinorange ($\lambda_{\text{max, EtOH}} = 495 \text{ nm}$), das als DNA-Interkalationsfarbstoff dient^[110] und wie Acridingelb und Acriflavin als Laserfarbstoff mit einer Arbeitswellenlänge von 500 - 525 nm untersucht worden^[3, 111] ist.



Auch hier wird durch die Chromophorverkürzung Bathochromie erwartet, die allerdings ca. 400 nm betragen sollte, d.h. die längstwellige Absorptionsbande sollte bei ca. 860 nm im Nahen IR-Bereich auftreten (**Abb. 82, S. 91**). Im Vergleich zu den einfach positiv geladenen Diazaxanthylumfarbstoffen sollte für die Diazaacridinyliumfarbstoffe durch das freie Elektronenpaar am Brücken-Stickstoffatom, speziell bei der deprotonierten und formal ungeladenen Verbindung **147**, die π -Elektronendichte im Farbstoffmolekül durch Delokalisierung erhöht werden (**Abb. 45**).

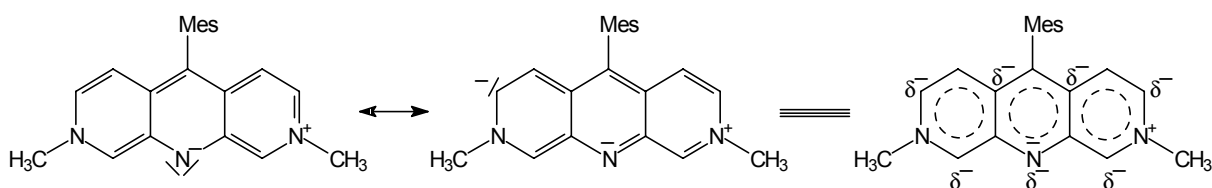


Abb. 45: Ladungsdelokalisierung bei Diazaacridinyliumfarbstoffen am Beispiel von **147**.

Das aus 3-Aminopyridin mit guter Ausbeute zugängliche **148** konnte zunächst von Güngör^[112] et al. und später von Turner^[60] in 4-Stellung lithiiert und in einer Ausbeute von etwa 50 % mit geeigneten Elektrophilen (Aldehyde bzw. MeSSMe, PhCHO, CO₂) abgefangen werden.

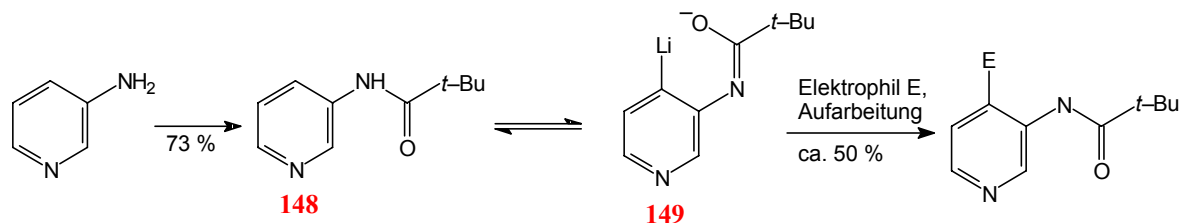
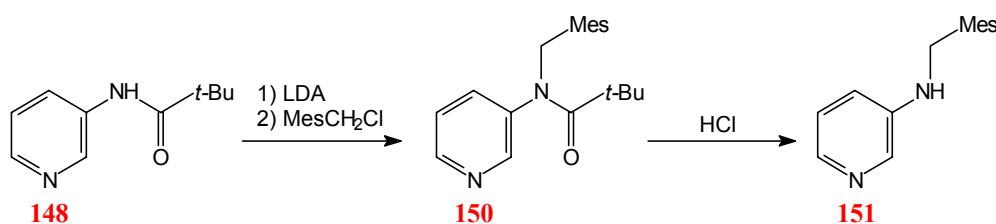


Abb. 46: Die Lithiierungsmethode für 3-Aminopyridine.

Als Lithiierungsmittel hatte Turner in seiner sehr umfassenden Untersuchung *t*-BuLi und *n*-BuLi (THF, 0 °C; 3 h) eingesetzt, Güngör^[112] *n*-Buli/TMEDA (in 3-facher ! molarer Menge) in Diethylether/THF (2:1, 30 min –30 °C, dann 1 h bei ca. 25 °C). Bei der Darstellung der in 4-Stellung iodierten Pyridinverbindung wurden auch *n*-Buli/TMEDA^[113] (THF; 2 h, –10 °C, Ausbeute 70 %) und sogar LDA^[114] (Diethylether –70 °C, keine weiteren Angaben) als Basen eingesetzt.

Die Synthese von **69** wurde zunächst in Anlehnung an Malm et al.^[114] mit dem Lithiierungsmittel LDA in THF und dem Elektrophil 2,4,6-Trimethylbenzylchlorid versucht. Das Experiment blieb erfolglos, allein das Amin **151** konnte aus dem sehr instabilen Primärprodukt **150** erhalten werden, als bei einem Reaktionsansatz LDA im Unterschuß gearbeitet wurde.



Auch der Versuch, den Trimethylbenzylrest in gewünschter Weise mit **148** zur Reaktion zu bringen, schlug fehl, als mit *n*-BuLi/TMEDA im doppeltem Molverhältnis gearbeitet wurde. Hierfür ist mit Sicherheit die unvollständige Lithiierung von **148** verantwortlich. Möglicherweise wird die Menge des tatsächlich zur Lithiierung zur Verfügung stehenden BuLi verringert, indem die Reaktanden BuLi komplexieren. (Unter diesem Gesichtspunkt ist der von Güngör^[112] verwendete große Überschuß an BuLi durchaus sinnvoll. Für die beabsichtigte Synthese ergibt sich, daß bei der Zugabe des Elektrophils eine nicht unerhebliche Menge an BuLi nicht abreagiert bzw.

komplexiert in der Reaktionslösung vorhanden ist. Dadurch sollte die erwünschte nucleophile Substitution, im Vergleich zu den Säure-Base-Reaktionen bzw. Metall-Halogen-Tausch-Reaktionen eine sehr stark untergeordnete Rolle spielen. Eine Erhöhung des Lithiierungsgrades durch eine Verlängerung der Reaktionszeit ist nicht ohne weiteres möglich, da THF sowohl durch BuLi als auch durch BuLi/TMEDA langsam angegriffen wird^[72], während die Verwendung der stärkeren Base Kaliumbutanolat/BuLi tiefere Temperaturen und kürzere Reaktionszeiten oder ein unpolares Lösungsmittel erfordert und somit wenig aussichtsreich erscheint^[72].

Eine alternative Überlegung zielte darauf ab, Iod als Elektrophil einzusetzen und mit dem resultierenden 2,2-Dimethyl-*N*-(4-iod-pyridinyl)-propanamid weiterzuarbeiten. Diese Iodverbindung wurde bereits von Malm, Gronowitz et al.^[114] hergestellt, denen es gelang, damit Stille-Kupplungen durchzuführen. Als sich jedoch zeigte, daß die Iodverbindung nicht sehr stabil ist und es aus bereits bekannten Gründen Schwierigkeiten gibt, bei den Trimethylbenzylhalogeniden einen Halogen-Stannyl-Austausch zu erreichen, wurde dieser Weg aufgegeben.

Einen anderen Zugang zu dem Synthesebaustein **69** bietet die Möglichkeit, das kommerziell erhältliche Nicotinsäurediethylamid in 4-Stellung zu lithiieren. Durch Kupplung mit einem geeigneten Elektrophil und anschließende Derivatisierung über bekannte Synthesesequenzen sollte **69** in akzeptablen Ausbeuten erhältlich sein (**Abb. 47**).

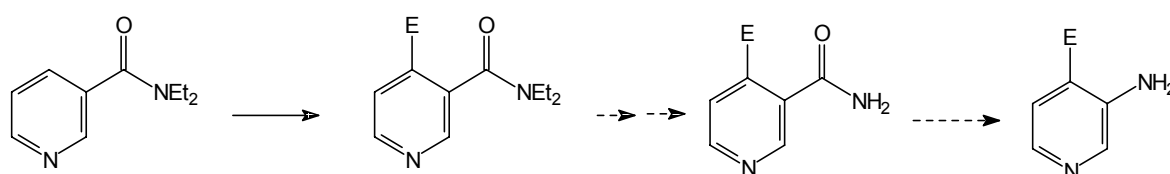


Abb. 47: Alternativweg zur Synthese 4-substituierter 3-Aminopyridine.

Die Diethylcarboxamid-Gruppe ist bei Benzol als *ortho*-dirigierende Gruppe gut untersucht^[53], und liefert in Abhängigkeit vom verwendeten Elektrophil Ausbeuten bis zu 97 %, wenn die Lithiierung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit *sec*-BuLi in THF erfolgt. Das Nicotinsäureamid reagiert gegenüber diesen Bedingungen (15 min bis zur Zugabe des Elektrophils $[\text{D}_4]\text{MeOH}$) jedoch unter Ringöffnung, wie ^1H -NMR-spektroskopisch ermittelt wurde, und kann, wie weitere Versuche zeigten, auch nicht mit *n*-BuLi/TMEDA oder *n*-BuLi in gewünschter Weise zur Reaktion gebracht werden. Bei Verwendung der schwächeren Basen LiTMP und LDA erfolgte unter gleichen Bedingungen zwar keine Ringöffnung. Der Lithiierungsgrad (25 min bis zur Elektrophilzugabe)

lag aber bei nur 30 - 40 %, so daß diese Reaktion für die Addition von des Trimethylbenzylrestes ungeeignet war. Da offensichtlich eine Teillithiierung erfolgte, wurde versucht, **152** durch Abdestillieren aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum (T: -40 ; ca. 3 mbar) während der Lithiierungsreaktion mit LDA quantitativ in **153** zu überführen. Der in THF aufgenommene und mit $[D_4]$ -Methanol versetzte feste Rückstand ist jedoch nicht das erhoffte deuterierte Amid **154**, sondern die Dipyridylverbindung **155** (Abb. 48), die bereits von Epszajn et al.^[115] erhalten wurde.

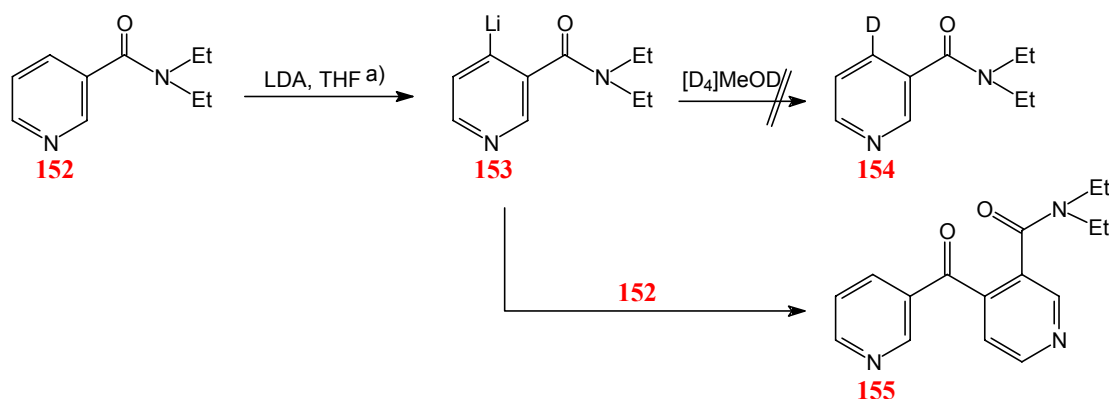


Abb. 48: Versuch zu Ausbeuteoptimierung des Syntheseweges nach **Abb. 47**. a) Die flüchtigen Bestandteile THF und Diisopropylamin wurden während der Reaktion bei -40 °C abdestilliert.

Offensichtlich reicht die sterische Abschirmung der Carbonylfunktion gegenüber dem Lithiumorganyl **153** nicht aus, wenn die Diethylcarboxamid-Gruppe als *ortho*-dirigierende Schutzgruppe verwendet wird. Hilfreich könnte daher der Austausch der Diethyl- gegen die Di-*iso*-propyl-carboxamid-Gruppe sein. Es bleibt jedoch auch in diesem Fall fraglich, ob die Substitution mit dem Trimethylbenzylrest gelingen kann, da der Lithiierungsgrad bei maximal 65 %^[116] liegt und die Reaktion zum Di-*iso*-propylderivat von **155** immer noch möglich ist^[116]. Das entsprechende Edukt (Nicotinsäure-di-*iso*-propylamid) war kommerziell nicht erhältlich. Da die Synthesekette in jedem Fall noch weiter verlängert würde, erscheint dieser Syntheseweg wenig interessant, selbst wenn es gelänge, jeden einzelnen Schritt bis **69** in akzeptablen Ausbeuten durchzuführen.

2.6.12 Herstellung der Synthesebausteine des Typs II. Zusammenfassung.

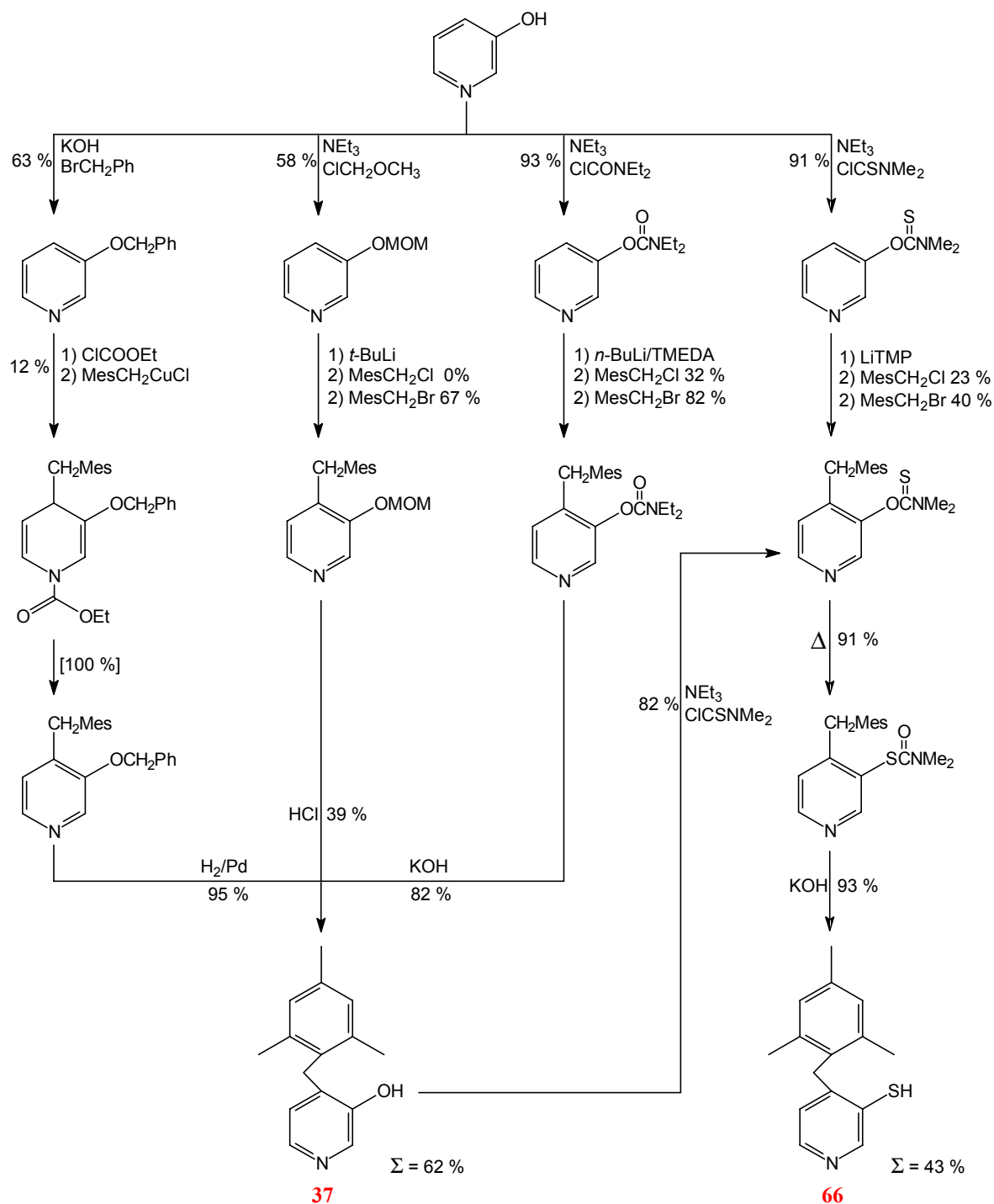
Für die Gewinnung der Synthesebausteine des Typs II wurde von vier Pyridinderivaten mit grundsätzlich unterschiedlichem Substituenten in 3-Stellung ausgegangen. Trotz der prinzipiell hervorragenden Möglichkeit, den Trimethylbenzylrest in 4-Stellung anzubinden, erwiesen sich die Halogenpyridine 74 und 48 als Edukte für den Synthesebaustein II als ungeeignet, weil die Substitution des Halogens durch Elemente der zweiten Hauptgruppe bei der vorgegebenen Verbindung nicht bzw. nur in unbefriedigendem Maße möglich war. Somit entfiel die Möglichkeit, für die Herstellung beliebiger Synthesebausteine des Typs II von nur einer Vorstufe auszugehen, die erst in einem sehr späten Reaktionsschritt zum gewünschten Synthesebaustein II umgewandelt wird.

Als ungeeignet erwies sich das Konzept für die Darstellung des Bausteins 69 mit einer Aminogruppe in 3-Position, weil die *ortho*-dirigierenden Gruppen, die effizient in eine Aminofunktion überführt werden können, mit den bekannten Methoden eine vollständige Lithiierung der 4-Stellung nicht erlauben.

Entsprechend der Aufgabenstellung lag das Hauptgewicht der Arbeit auf der Suche nach geeigneten Wegen zu den Bausteinen 37 und 66. Hierfür wurden verschiedene Synthesekonzepte und -varianten entwickelt und verfolgt, wobei sich die direkte Anbindung des Trimethylbenzylbromids an ein mit *ortho*-dirigierender Gruppe geschütztes 3-Hydroxy-4-lithiopyridin als die beste Methode erwies. Von den drei diesbezüglich durchgeführten Synthesewegen konnte für das bestehende Problem derjenige als der beste herausgefiltert werden, der von dem Diethylcarbammat 60 ausgeht. Für beide Bausteine gelang es, eine effiziente Synthesemethode zu entwickeln, mit der zunächst 37 in 62 %-iger Gesamtausbeute erhältlich war. Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Kwart-Newman Umlagerung, die anfangs wenig aussichtsreich erschien, wurde auch der Synthesebaustein 66 mit einer Gesamtausbeute von 43 % (Abb. 49) zugänglich. Die effektivste Synthesesequenz zu 37 über das Diethylcarbammat 60 ist gleichzeitig die, die rechtlich eine Produktion zuließe, weil die nach gültigen Bundesrecht mit Herstellungs- und Verwendungsverboten belegten Verbindungen Chlormethoxymethoxyether, *N,N*-Dimethylcarbamoylchlorid und HMPA^[117] nicht verwendet werden.

Eine kleine Besonderheit dieser Synthesen bleibt hervorzuheben. In der Fachliteratur tauchen relativ häufig Lithioorganyle als reaktive Zwischenstufen bei Synthesen auf. Der Nachweis erfolgt für gewöhnlich durch die Bildung eines Abfangproduktes mit geeigneten Elektrophilen.

Die Brauchbarkeit dieser Methode wird jedoch überschätzt, weil die meist hervorragenden Ausbeuten mit den üblicherweise verwendeten Elektrophilen (Iod, MeSSMe, Trimethylsilylchlorid, Benzaldehyd, einigen anderen ähnlich reaktiven kleinen Molekülen und speziell Methyljodid (z.B. Lit.^[53, 72, 80]) darüber hinwegtäuschen, daß sich nur wenige organische Halogenverbindungen als Elektrophile für die nucleophile Substitution mit Lithioorganyle eignen, weil die Basizität und häufig auch die Nucleophilie der Lithioorganyle viel zu groß sind, um allein unter der erwarteten Halogensubstitution abzureagieren. Als unerwünschte Reaktion kann der Halogen-Lithium-Austausch erfolgen. In jedem Fall entstehen reaktive Zwischenstufen, die häufig eine Vielzahl von Nebenreaktionen induzieren und die Methode präparativ unbrauchbar machen. Umso überraschender scheint auf den ersten Blick, daß die relativ großen Brommethylmesitylene so gute Ausbeuten liefern. Hierfür gibt es verschiedene Gründe. Als reaktives Zentrum tritt nur das bromierte Kohlenstoffatom auf. Weitere mögliche Zentren, wie die vergleichsweise aciden Phenylwasserstoffatome sind durch die Methylgruppen sterisch abgeschirmt. Da α -ständige Wasserstoffatome fehlen, kann eine Eliminierung nicht stattfinden, denn das Brommethylmesitylen würde unter Aufhebung der Aromatizität in ein chinoides System übergehen. Der wohl wichtigste Grund ist aber der, daß die Herstellung der Trimethylbenzylmetallorganyle und somit der bereits von Eggers mit Benzylhalogeniden beschrittene Syntheseweg für die aktuelle Aufgabenstellung ungeeignet ist. Die Brommethylmesitylene sind im Vergleich zum Benzol oder Benzylhalogeniden sehr elektronenreiche Systeme. Ein Halogen-Lithium-Austausch würde ihre Elektronendichte erhöhen, während der Austritt des Bromides als guter Abgangsgruppe und somit seine nucleophile Substitution elektronisch begünstigt wird. Insgesamt tritt daher die nucleophile Substitution in den Vordergrund, während gleichzeitig die üblicherweise auftretenden Nebenreaktionen an den Brommethylmesitylenen im Vergleich zu anderen organischen Bromiden benachteiligt werden.

2.6.13 Übersicht: Herstellung der Synthesebausteine des Typs **II**.Abb. 49: Erfolgreiche Synthesen von **37** und **66** als Bausteine des Typs **II**.

2.7 Synthese der Diaza-(thio)-xanthyliumfarbstoffe aus den Bausteinen **I** und **II**

Die Bildung der Xanthyliumfarbstoffe aus den Bausteinen **I** und **II** hat Eggers^[15, 16] über eine Vierstufensynthese gelöst, die in jedem einzelnen Schritt, abhängig vom Arylsubstituenten, gute Ausbeuten lieferte und sich problemlos auf die mesitylsubstituierten Farbstoffe übertragen ließ.

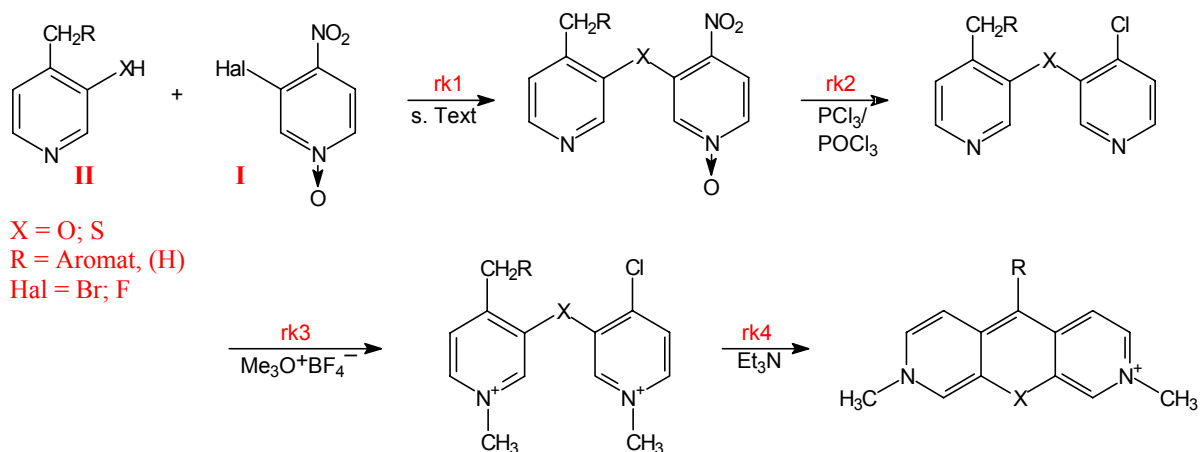


Abb. 50 : Allgemeine Farbstoffsynthese aus den Synthesebausteinen **I** und **II**.

Tab. 2 : Ausbeuten der Umwandlungen der Synthesebausteine **I** und **II** zu den 2,7-Diaza-xanthyliumfarbstoffen nach **Abb. 50** und Gesamtausbeuten der bekannten Synthesen.

I	II	Ausbeute [%]						Gesamt- ausbeute* [%]
Hal	X; R	an II *	rk1	rk2	rk3	rk4	rk1 - rk 4	
Br	O; Ph	27	65	83	60	90	29	8
	O; <i>p</i> -CF ₃ Ph	32	43	70	67	47	9	3
	O; H	69	67	65	79	0	—	—
	O; Mes	62	68	94	89	75	43	27
Br	S; Mes	43	52	98	85	70	30	13
F	S; Mes	43	78	98	85	70	45	20

Kursiv: Lit.^[15, 16]; * auf das Edukt 3-Hydroxypyridin berechnet.

In der vorgegebenen Synthesesequenz bereitet lediglich die Kupplung der Synthesebausteine **I** und **II** mit wechselnden Ausbeuten von 50 - 70 % (**Tab. 2**) Schwierigkeiten. Nach dem Verfahren von Eggers wird der Synthesebaustein **II** deprotoniert und als Phenolat bzw. Thiophenolat isoliert, bevor er in DMF mit **24** zur Reaktion gebracht wird. Eine prinzipielle Vereinfachung bietet der Einsatz von **26** als Synthesebaustein **I**, der wegen seiner großen Reaktivität das Abfangen des mit Triethylamin in THF in situ erzeugten Thiophenolats **66** ermöglichte. Diese Variante stellt wegen des hohen Marktwertes von **26** (**Kap. 2.5**) nur eine reaktionstechnische und keine kommerzielle Alternative dar, weil das Endprodukt praktisch unbezahlbar wäre.

Eggers^[15] hat die synthetisch herausragende Umsetzung von **158** zum Diazaxanthylumfarbstoff, **rk4** (**Abb. 50**), näher untersucht und dabei festgestellt, daß der Ringschluß am günstigsten in Acetonitril mit Triethylamin als Base durchgeführt wird.

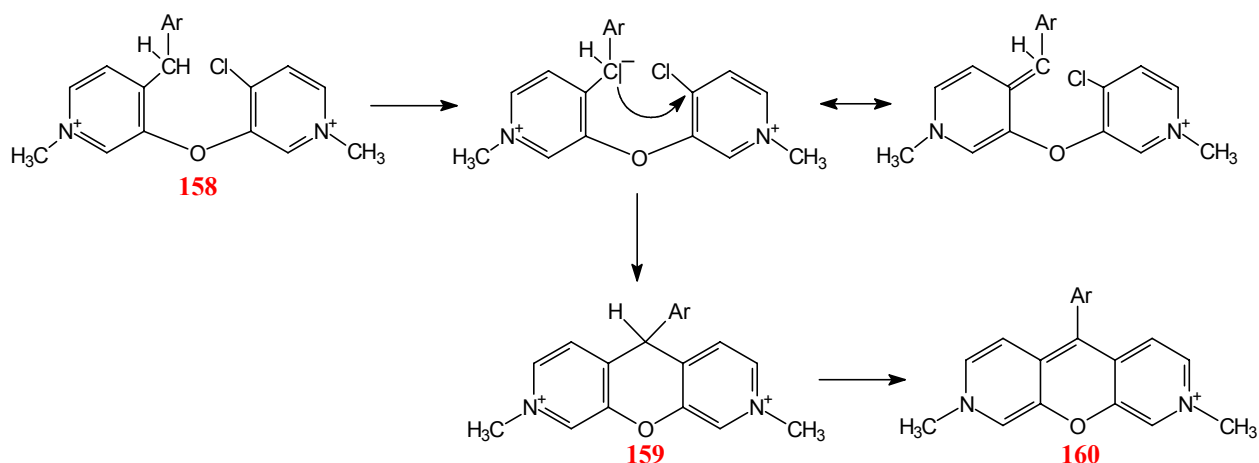


Abb. 51: Mechanismus der Xanthylumsalzbildung (**rk4**, **Abb. 50**).

Zusätzliche qualitative Versuche zeigten, daß der Ringschluß auch in Pyridin oder Methanol mit Triethylamin möglich ist, während die Kombination Nitromethan/Triethylamin nicht zur gewünschten Bildung des Farbstoffes führte. Trotz Zugabe von nur einem Äquivalent Triethylamin in Acetonitril zu **158** ließ sich die Reaktion nicht auf der Stufe von **159** stoppen, d. h. **159** ist acider als **158** und die Bildung des neuen Chromophors ist thermodynamisch begünstigt, obwohl die Pyridiniumringe dabei dearomatisiert werden.

Nachteilig wirkte sich in der aktuellen Synthese die ungemein geringe Tendenz zur Kristallisation der mesitylsubstituierten Diazaxanthylumsalze aus, wodurch die Reinigung erheblich erschwert wurde. Eine säulenchromatographische Reinigung an Aluminiumoxid, wie sie

Eggers^[15] durchgeführt hat, erschien für das aktuelle Problem als wenig sinnvoll, da offensichtlich eine fortlaufende Zersetzung des blauen Farbstoffes zu einem unbekannten roten Stoff stattfand. Bei den Umkristallisationen erwies sich für beide neuen Farbstoffe die Kristallisation aus einer gesättigten Methanollösung als die erfolgreichste Methode. Dabei zeigte sich, daß der Lösungsansatz der sterischen Abschirmung der 9-Position bei den Diazaxanthylumfarbstoffen zur Verringerung ihrer Sauerstoffempfindlichkeit aufgegangen ist: Während die phenylsubstituierten Farbstoffe von Eggers praktisch nur unter Sauerstoffausschluß gehandhabt werden konnten, wurden die besten Kristallisationsergebnisse bei dem Mesitylderivat **1** durch einfaches Stehenlassen der Lösung in Methanol an der Raumluft erzielt.

2.8 Zusammenfassung der Gesamtsynthese der Diazaxanthylumfarbstoffe

Primäres Ziel war die Darstellung des Diazaxanthylumfarbstoffes **1** und seines Thioanalogons **2** mit Mesitylgruppen in 9-Position. Bei der bekannten Synthesesequenz, die Eggers^[15,16,18] entwickelt hatte, zeigte sich, daß zwar der zweite Teil der Synthese sehr gut auf die sterisch anspruchsvolleren Moleküle übertragbar ist, das eigentliche Problem aber in einer der vorausgehenden Stufen auftrat. Die von Eggers durchgeführte Kupplung eines Benzylcuprates mit einem *N*-Acylpyridiniumion ließ sich aufgrund der elektronischen Bedingungen nicht auf die Trimethylbenzylverbindung übertragen. Durch Umkehrung der Polung bei der Kupplungsreaktion und der Verwendung eines Lithiopyridins und eines Trimethylbenzylbromides konnte ein spezieller Syntheseweg zu der Vorstufe **37** entwickelt werden, die auch einen Zugang zu der analogen Thioverbindung **66** eröffnete. Im wesentlichen wegen der verbesserten Synthese der Vorstufen konnten somit zwei leistungsfähige Herstellungsmethoden entwickelt werden, an deren Ende zwei verbesserte, weil sauerstoffstabilere Produkte mit deutlich höheren Ausbeuten stehen.

Es bleibt zu erwähnen, daß die gesamte Synthesesequenz zu **1** mit insgesamt zehn Schritten keine und die Sequenz zu **2** über insgesamt zwölf Schritte (jeweils ausgehend von Mesitylen (1-), 3-Brompyridin (2-), und 3-Hydroxypyridin (7- bzw. 9 Stufen)), nur eine chromatographische Reinigung enthält. Die auf 3-Hydroxypyridin bezogenen Gesamtausbeuten betragen 27 % im Fall von **1** und 13 % bei **2**.

2.8 Diaryliminfarbstoffe

2.8.1 Einleitung

Die bisherigen Synthesen beschäftigten sich mit der Herstellung neuer Triarylmethinfarbstoffe. Die Idee der Chromophorverkürzung ist dabei naturgemäß auch übertragbar auf eine andere Farbstoffgruppe, die sich in Anlehnung an die Di- und Triarylmethinfarbstoffe am besten als "Diaryliminfarbstoffe" (**Abb. 52**) klassifizieren läßt. Das verknüpfende Atom ist hier anstelle des Kohlenstoff- ein Stickstoffatom, statt einer Methin- erhält man eine Iminbrücke. Die unverknüpfte Grundform dieser Farbstoffe ist das offenkettige Bindschedlers Grün, ein Chinondiimin.

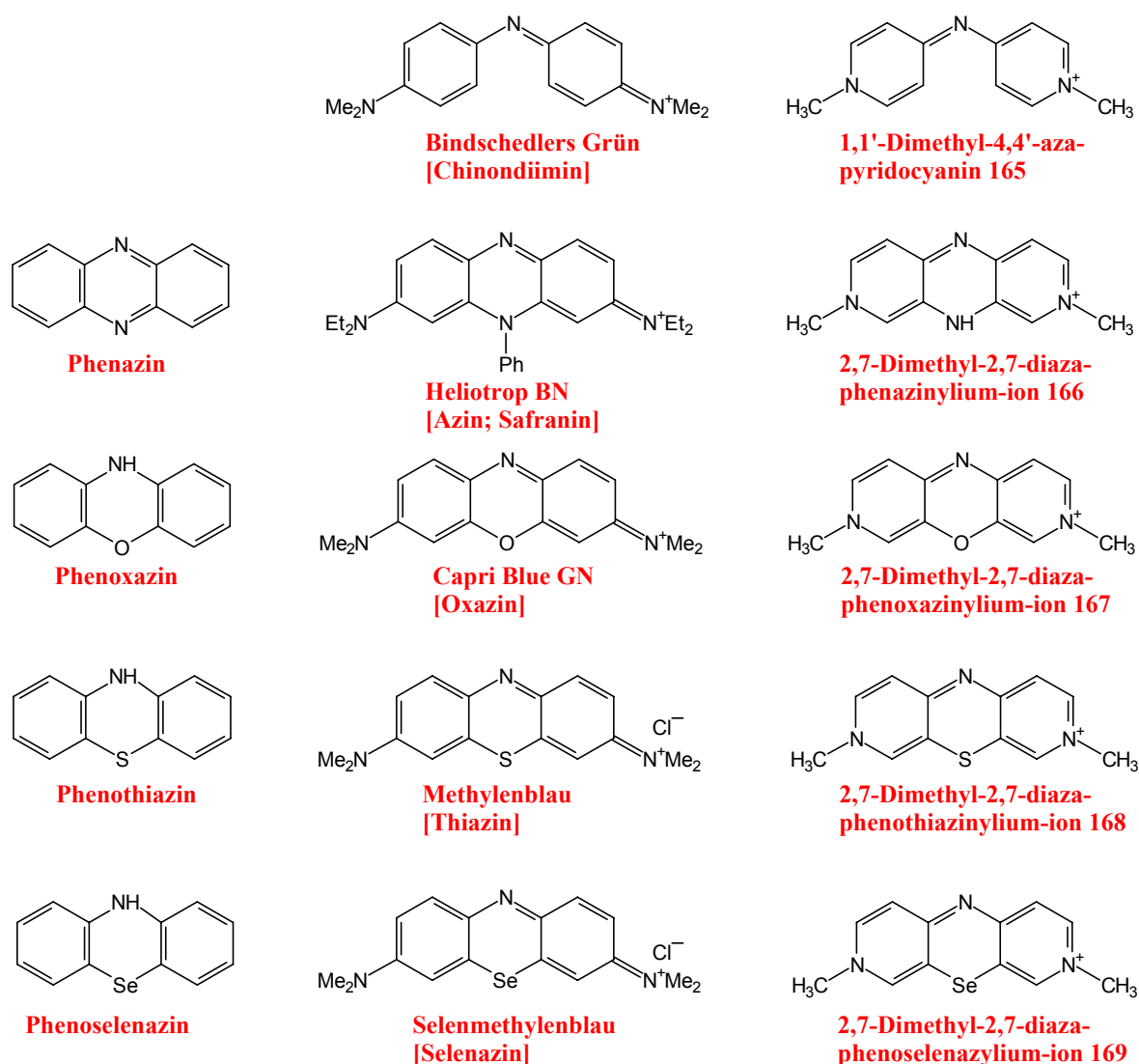
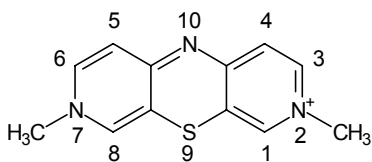


Abb. 52: Übersicht. Ausgewählte „Diaryliminfarbstoffe“ als Beispiele ihrer Gruppen mit dem heterocyclischen Grundgerüst und ihre chromophorverkürzten Äquivalente.

Durch Verknüpfung über ein Heteroatom resultiert eine Reihe von Farbstoffen, deren hier verwendete Namen von entsprechenden unsubstituierten Heterocyclen abgeleitet sind, bei denen nach einem Vorschlag von Kopp und Strell^[17] die Heteroatomverbrückung die Nummer 9, das zentrale Stickstoffatom die Nummer 10 und Seitenstickstoffatome die Nummern 2 und 7 tragen.



2,7-Dimethyl-2,7-diazaphenothiazinylium
-kation

168

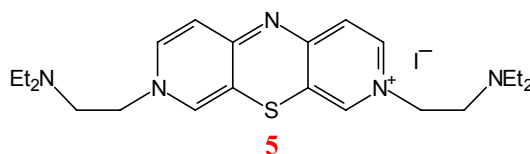
Es sollte darauf hingewiesen werden, daß diese literaturgebräuchliche Benennung und Numerierung hier nur für die Diaryliminfarbstoffe verwendet wird. Wie auch bei den Diazaxanthylumfarbstoffen sind andere systematische Benennungen, z.B. nach der Substitutionsnomenklatur möglich, aber nicht üblich. In der Regel werden ohnehin die Trivialnamen der einzelnen Vertreter (vgl. **Abb. 52**) verwendet.

Auch Diaryliminfarbstoffe wie die Safranine, zu denen das Heliotrop BN gehört, die Oxazone, die hier durch Capri blue GN vertreten werden und die Thiazine, deren bedeutendster Vertreter das Methylenblau ist, sind wirtschaftlich wichtige Farbstoffe, die eine breite Palette an Einsatzmöglichkeiten bieten^[118, 119.]. Nur das hier aufgeführte Selenmethylenblau^[120] dürfte von geringerem anwendungstechnischem Interesse sein. Wegen der Starrheit des Molekülgerüsts der heteroatomverknüpften Diaryliminfarbstoffe kann man mit Ausnahme der Selenazine mit gutem Grund annehmen, daß auch diese Farbstoffe gute Fluoreszenzeigenschaften aufweisen.

Das längstwellige Absorptionsmaximum der klassischen Diarylimine ist gegenüber denen der entsprechenden Diarylmethinfarbstoffe bathochrom verschoben. Die Verkürzung des Chromophors bewirkt bei den Diaryliminen eine Hypsochromie. Im Vergleich zu den entsprechenden chromophorverkürzten Diarylmethinfarbstoffen erscheint die längstwellige Absorptionsbande ebenfalls hypsochrom verschoben.

2.8.2 Synthese des Farbstoffes **168**

Von den chromophorverkürzten Farbstoffen sind bisher die offenkettige **165**^[121] (Abb. 52) und der erste Vertreter der 2,7-Diazaphenothiazinylium-Farbstoffe **5** bekannt. Kopp und Strell^[17] synthetisierten 2,7-Diazaphenothiazinderivate in Hinblick auf ihre pharmakologische Wirksamkeit und insbesondere die Möglichkeit, diese wie auch das Methylenblau als Histamin-Suppressiva (zur Unterdrückung allergischer Reaktionen wie Schleimhautschwellungen etc.) einzusetzen.



Im Rahmen dieser Arbeit wurde die beschriebene Synthese mit Iodmethan statt Diethyl- β -chlor-ethylamin als Quarternisierungsmittel durchgeführt und über die gelbe Dipyridinium-Verbindung **172** aus basischer Lösung der rote Farbstoff **168** erhalten (Abb. 53).

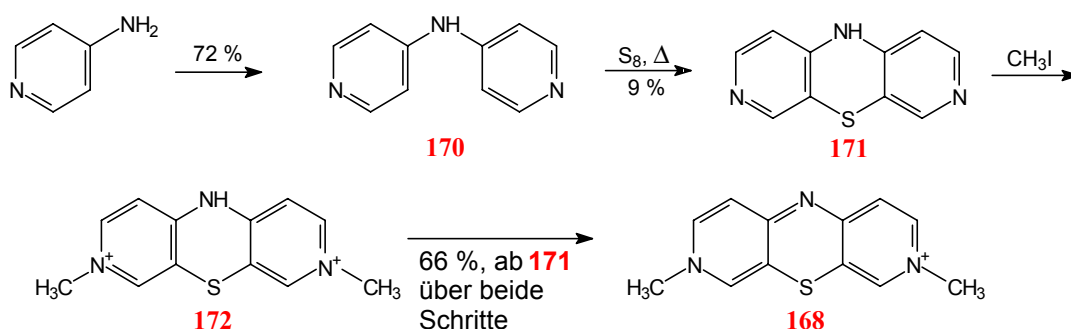


Abb. 53: Darstellung von **168** nach Kopp und Strell^[17], modifiziert.

Die Gesamtausbeute für die Synthese lag, ausgehend vom 4-Aminopyridin, bei lediglich 4 %. Der Grund dafür ist der ausgesprochen ineffiziente Syntheseschritt vom **170** zum Phenothiazin **171**, der aus der Methylenblausynthese von der elektronenreichen Biphenyl- auf die elektronenarme Bipyridylverbindung übertragen worden ist und daher nur schlecht funktionieren kann.

In weiteren synthetischen Arbeiten wurde ein Schwerpunkt auf die Übertragbarkeit der Reaktionen auf die anderen Chalkogenderivate gelegt. Da für **168** bereits ein Darstellungsweg vorhanden ist und Sauerstoff wegen seines Aggregatzustandes weniger bequem zu handhaben ist, wurde der vorrangig die Suche nach einem exemplarischen Syntheseweg für die Selenverbindung **169**

betrieben, obwohl eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute wegen der Desaktivierung angeregter Zustände durch das Schweratom nicht zu erwarten ist.

2.8.3 Zugänge zu anderen chalkogenverbrückten 2,7-Diazadiaryliminen

Bereits die Übertragung der Synthesesequenz von **168** auf die Selenverbindung **169** war nicht möglich. **170** ließ sich in der Schmelze nicht mit Selen zum 2,7-Diazaselenazin umsetzen, weil das Amin wegen des Dichteunterschiedes mit der Selenschmelze nicht mischbar war und bei den benötigten Temperaturen sehr schnell wegsublimiert. Insbesondere die mangelhafte Übertragbarkeit dieser ohnehin unergiebigem Reaktion war Anlaß, nach einer effizienteren Synthese für die chalkogenverbrückten Diaryliminfarbstoffe zu suchen.

Überträgt man die für die 3,6-Diazaxanthyliumfarbstoffe erfolgreich verwendete Synthese auf den 2,7-Diazaphenoselenazinylium-Farbstoff **169**, so ergibt sich etwa folgender Syntheseweg:

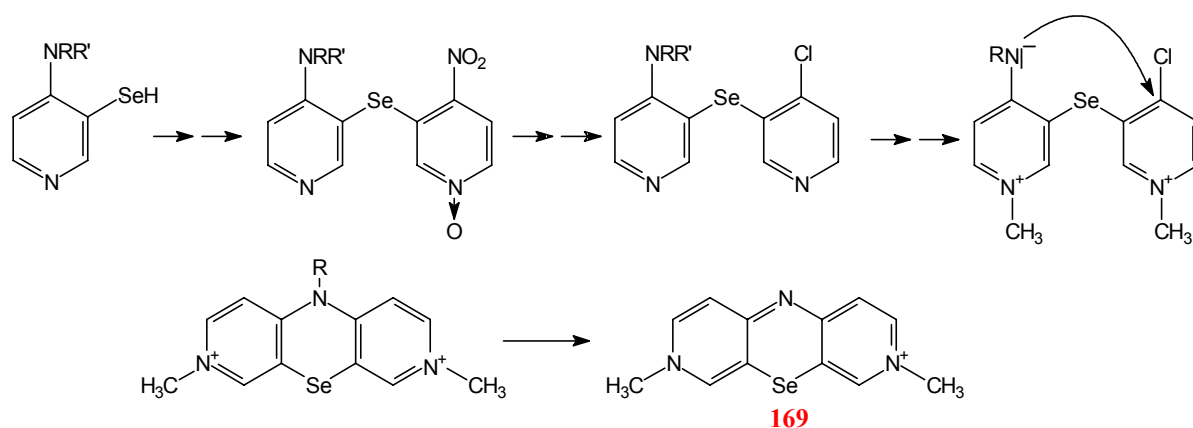


Abb. 54: Übertragung der 3,6-Diazaxanthyliumsalz-Synthese auf die Herstellung von **169**.

Als Ausgangsverbindung bot sich **173** an, das sich wegen der günstigeren Ladungsverteilung in **174** besser als **148** lithieren läßt (**Abb. 55**).

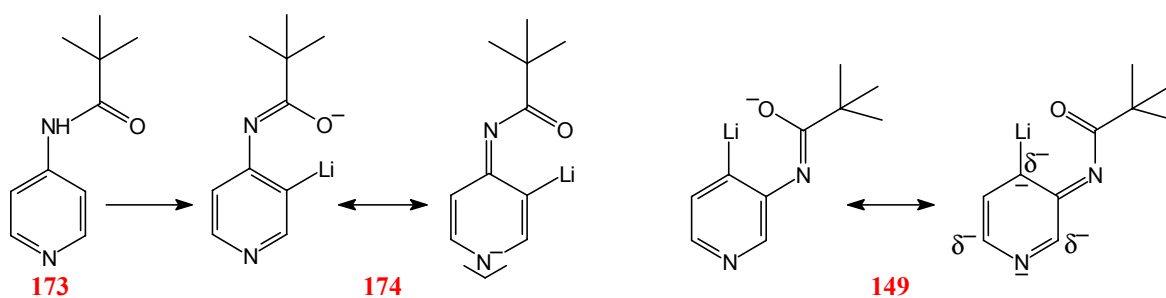
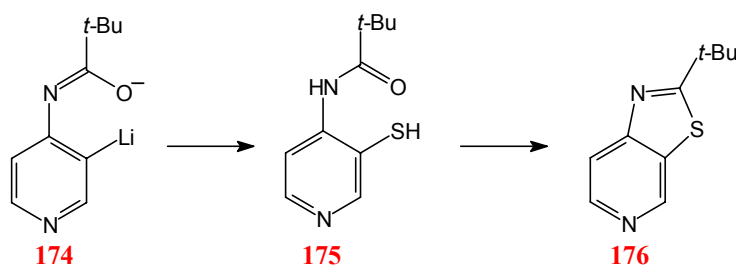
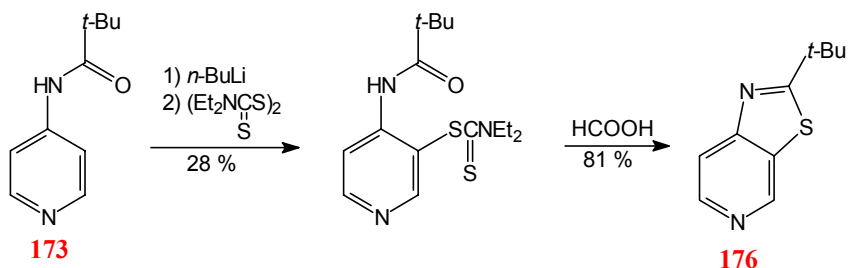


Abb. 55: Lithiierungsprodukte von **173** und **148** nach Turner^[60].

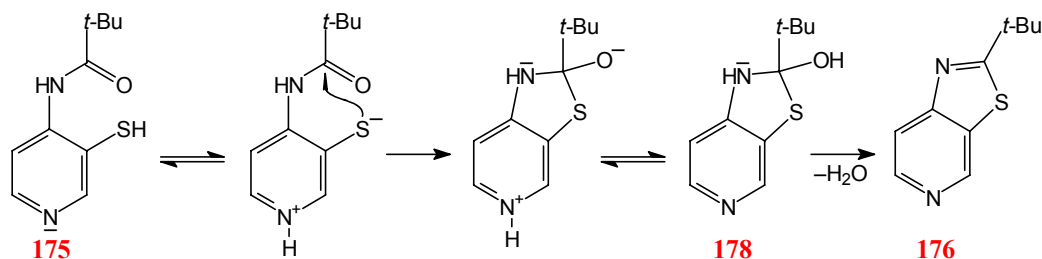
Nach Lithiierung wurde zunächst Schwefel als Elektrophil verwendet. Als Produkt nach wäßriger Aufarbeitung wurde jedoch nicht das Thiol **175**, sondern der Heteroaromat **176** mit einer Ausbeute von 40 % gefunden.



176 läßt sich bevorzugt am Pyridinstickstoffatom methylieren (**177** S. 196) und wurde erstmals 1990 von Katner und Brown beschrieben^[122] und ebenfalls aus **173** in der folgenden Zweistufensynthese in einer Gesamtausbeute von 23 % erhalten.



Der Mechanismus der Entstehung von **176** aus dem Thiol bzw. dem Thiolat ist prinzipiell klar, wobei es bei wäßriger Aufarbeitung kaum möglich ist, den Ringschluß zu vermeiden, da hier die amphoteren Eigenschaften des Pyridinthiols, die die Ringschlußreaktion fördern, voll zum Tragen kommen.



Von den Zwischenprodukten konnten weder **175** noch **178** bei basischer oder saurer Aufarbeitung isoliert werden, allerdings gelang es, im Fall der analogen Reaktion bei basischer Aufarbeitung geringe Mengen (8 %) des Selenols **179** (Abb. 56) neben dem Hauptprodukt (61 %) **180**,

einem neuen heteroaromatischen System, zu erhalten. Möglicherweise wird hier die Ringschlußreaktion wegen des größeren Raumbedarfs des Selenatoms gegenüber dem des Schwefelatom etwas stärker behindert.

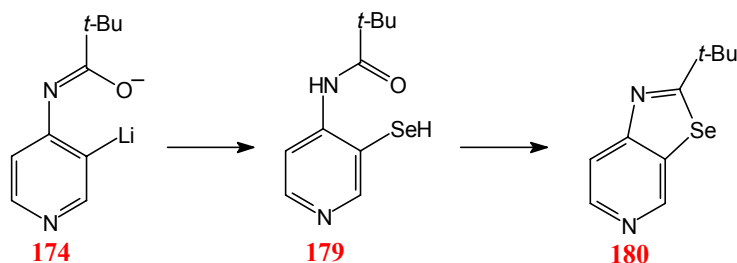


Abb. 56: Darstellung des neuen heteroaromatischen Heterocyclus **180**.

In beiden Fällen ist jedoch das Hauptprodukt der Reaktion ein Aromat statt des erwarteten Thiols bzw. Selenols. Die Aussichten, auf diese Weise **168**, **169** oder gar nach Addition von Borsäure-trimethylester und anschließender Umlagerung mit Peressigsäure (vgl. **Abb. 17**, S. 26) **167** (**Abb. 52**, S. 62) zu gewinnen, sind daher gering.

Für die Herstellung eines latenten Thiols wurde daraufhin **174** mit Dischwefeldichlorid (S_2Cl_2) umgesetzt, das wie H_2O_2 in einer gestreckten Molekülform^[173] vorliegen soll. Von den beiden theoretisch möglichen Produkten **181** und dem latenten Thiol **182** wurde ausschließlich **181** in einer Ausbeute von nur 26 % gefunden (**Abb. 57**). **175**, das Spaltprodukt von **182** konnte nicht nachgewiesen werden, so daß dieser Syntheseweg wenig aussichtsreich erscheint.

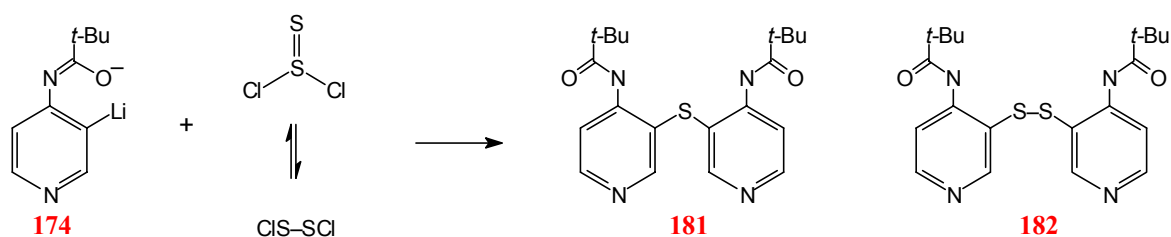


Abb. 57: Erwartete Produkte bei der Umsetzung von **174** mit Dischwefeldichlorid.

Offensichtlich findet keine Reaktion des Dischwefeldichlorides aus der gestreckten Molekülform statt. Wegen der geringen Ausbeute und der zu erwartenden Schwierigkeiten bei der bevorstehenden Ringschlußreaktion erschien die Arbeit mit **181** daher wenig sinnvoll, zumal die Anwendung der Methode auf andere Brückenatome als Schwefel mangels eines dem Dischwefeldichlorid vergleichbaren Eduktes nicht möglich war.

Stattdessen wurde die direkte Schwefelung und Selenierung weitergeführt und versucht, die intermediär erzeugten Chalkogenate, die im Prinzip den Synthesebausteinen vom Typ **II** entsprechen, nach ihrer Erzeugung ohne Aufarbeitung direkt mit **24** als Synthesebaustein **I** umzusetzen. Auf diese Weise gelang es, die beiden chalkogenverbrückten Bispyridine **183** und **184** in brauchbaren Ausbeuten (39 bzw. 52 % bezogen auf **173**) zu erhalten (**Abb. 58**). Die Übertragbarkeit dieser Methode auf das sauerstoffverbrückte Derivat (vgl. **Abb. 17**) sollte im Prinzip ebenfalls möglich sein.

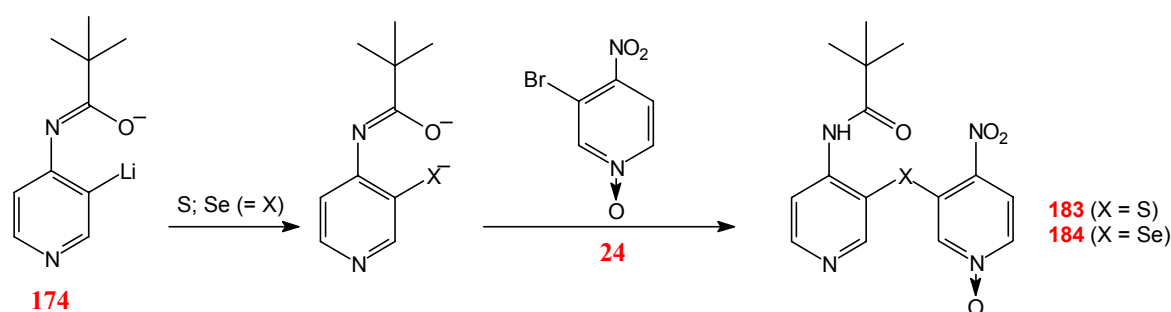
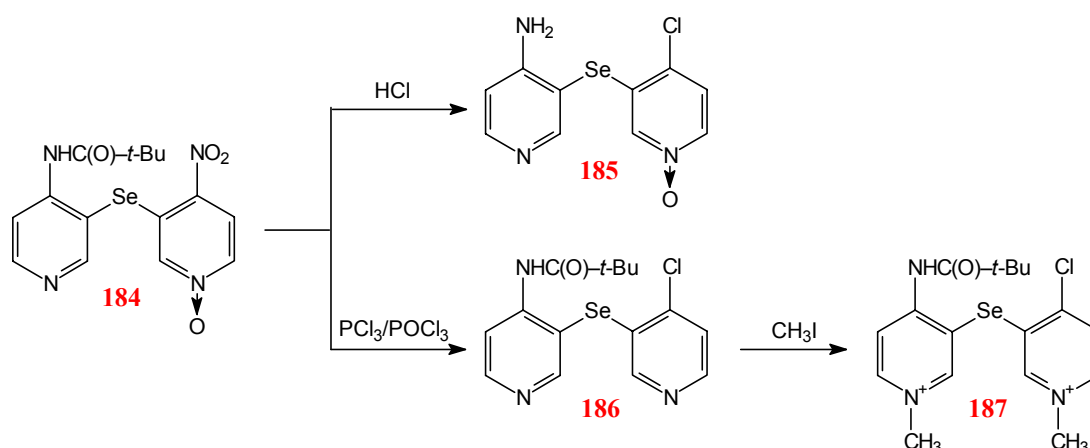


Abb. 58: Darstellung chalkogenverbrückter Bispyridylether mit latenter Aminobrücke.

In der weiteren an **184** durchgeführten Synthese muß zwangsläufig die Schutzgruppe entfernt werden. Da jedoch schon die salzsaure Hydrolyse zu einer Substitution der Nitrogruppe durch ein Chloratom führte (**185**), erschien es sinnvoller, die Pivaloylgruppe zunächst am Molekül zu belassen, und erst nach Überführung in **186** und anschließender Methylierung in Methanol zu **187** abzuspalten.



Obwohl das Reaktionsverhalten von **186** gegenüber Iodmethan eindeutig zu sein scheint, konnte die Entstehung von **187** in Methanol als Lösungsmittel nicht gesichert werden. Vermutlich ist **187** in noch stärkerem Maße in polaren Lösungsmitteln unbeständig, als das bei den ähnlichen

Verbindungen **188** und **189**, die sich in DMSO zersetzen, der Fall ist. Immerhin gibt es im Massenspektrum (FAB^+ ; NBA als Matrix) deutliche Hinweise auf die Entstehung von **187**, weil in diesem Spektrum Peaks von Ionen auftreten, die sich mit einem stufenweisen Zerfall von **187** zu **169** erklären lassen (Abb. 59).

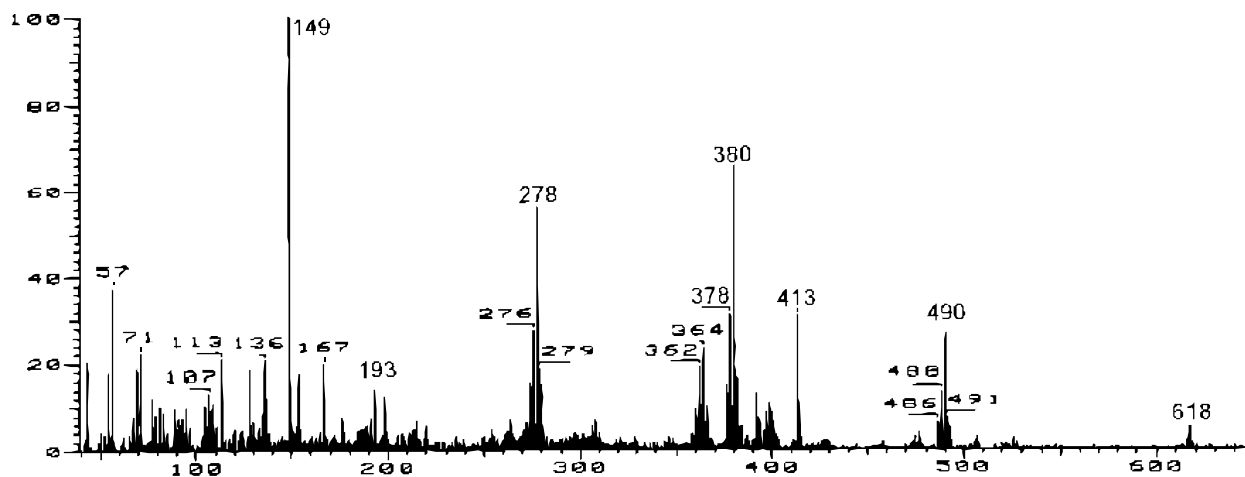


Abb. 59: FAB^+ -Massenspektrum des Rohproduktes von **187** nach Entfernen des Lösungsmittels.

Der $\text{Cat}^{2+}\text{I}^-$ -Massenpeak von **187** ($\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}^{35}\text{Cl}^{80}\text{SeI}^+$) bei $m/z = 526$ ist in dem Spektrum zu klein, um aussagekräftig zu sein. Geht man davon aus, daß der erste Zerfallsschritt die Chlorid-Abspaltung ist, so erhält man für $(\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}^{80}\text{SeI})^{2+}$ einen Peak bei 491, bzw. nach zusätzlicher Abspaltung eines Protons, also nach Austritt von Chlorwasserstoff den tatsächlich vorhandenen Peak für $(\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}^{80}\text{SeI})^+$ bei $m/z = 490$. Der Verlust eines Iod-Ions anstelle des Protons führt zu $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}^{80}\text{Se}^+$ mit $m/z = 364$. Die Höhe des Peaks bei $m/z = 362$ läßt sich mit dem Austritt von Iodwasserstoff zu $(\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}^{80}\text{Se})^+$ nach dem Chlorwasserstoffverlust erklären. Wird nach Chlorwasserstoff die Pivaloylgruppe ($\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ mit $m/z = 85$) abgespalten, bildet sich das einfach geladene Kation **169**, $(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{Se})^+$ mit $m/z = 278$. Die Bildung von **169** läßt sich also mit einem ähnlichen Mechanismus erklären (Abb. 60), wie er bereits bei der Bildung von **1** und **2** bekannt ist (Abb. 50).

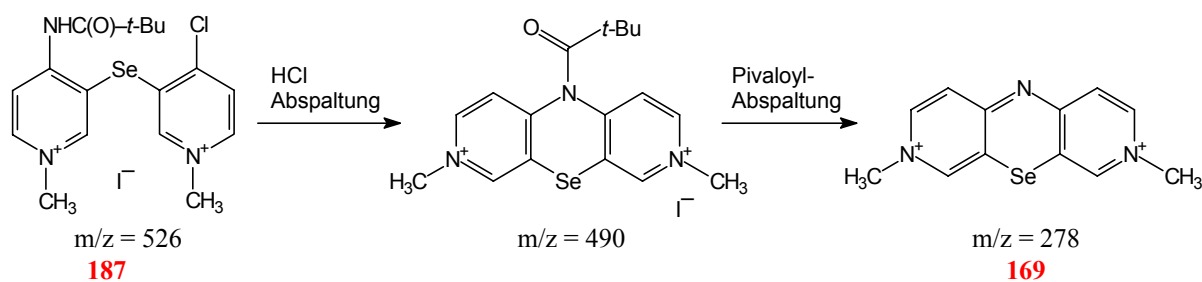


Abb. 60: Bildung von **169** aus **187** im massenspektrometrisch induzierten Zerfall.

Ungeklärt bleibt dabei die Herkunft des sehr intensiven Peaks bei $m/z = 380$. Dieser entspricht einem Kation der Zusammensetzung $(\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_2 \text{ } ^{80}\text{Se})^+$ (**190**). Die Voraussetzungen für die Entstehung von **190** sind bereits bei der wässrigen Aufarbeitung von **186** gegeben, obwohl auch die Bildung aus **187** durch Oxidation oder Hydrolyse durch Kontakt mit der Luft möglich ist (**Abb. 61**). Ein deutliches Erscheinen des Kations **191** im Spektrum ist wie im Fall von **187** nicht zu erwarten.

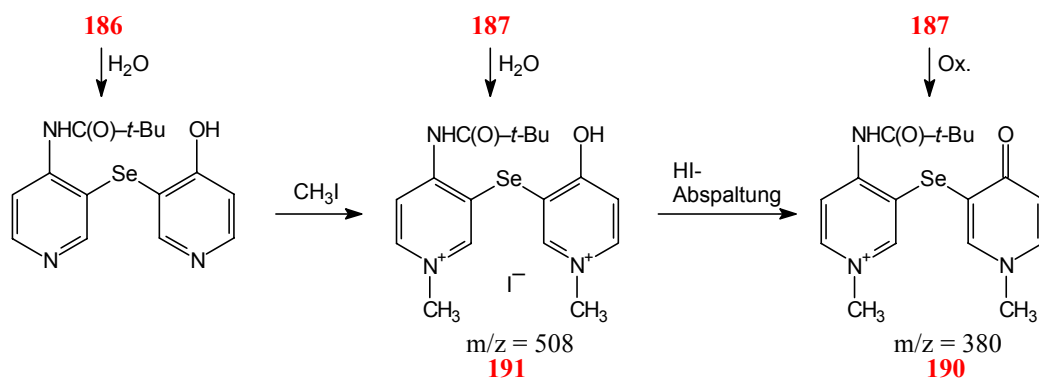


Abb. 61: Mögliche Entstehungswege von **190**. Dargestellt sind jeweils die für das Massenspektrum relevanten Ionen.

Letztlich müssen Reaktionsgeschehen und die Durchführbarkeit der geplanten Synthese spekulativ bleiben, weil die Arbeiten zur Synthese dieser Stoffgruppe wegen der geringen Fluoreszenz von **168** und mehr noch von **1** sowie den breiten, flachen längstwelligen Absorptionsbanden von **168** und **2** an dieser Stelle eingestellt wurden.

2.8.4 Versuche zur Synthese des 2,7-Diazaphenanzinyliumsalzes **166**

Das Farbsalz **166** sollte in Anlehnung an eine bekannte Synthesesequenz erhältlich sein (**Abb. 62**). **198** wurde mit einer Gesamtausbeute von 50 % ausgehend von 4-Aminopyridin von Koenigs und Jung^[124] synthetisiert. Die Quarternisierung zum Farbsalz ist bereits aus der Darstellung von **168** bekannt (**Abb. 52**, Ausbeute 66 %), so daß eine Ausbeute an **166** von etwa 30 % über alle fünf Stufen zu erwarten ist.

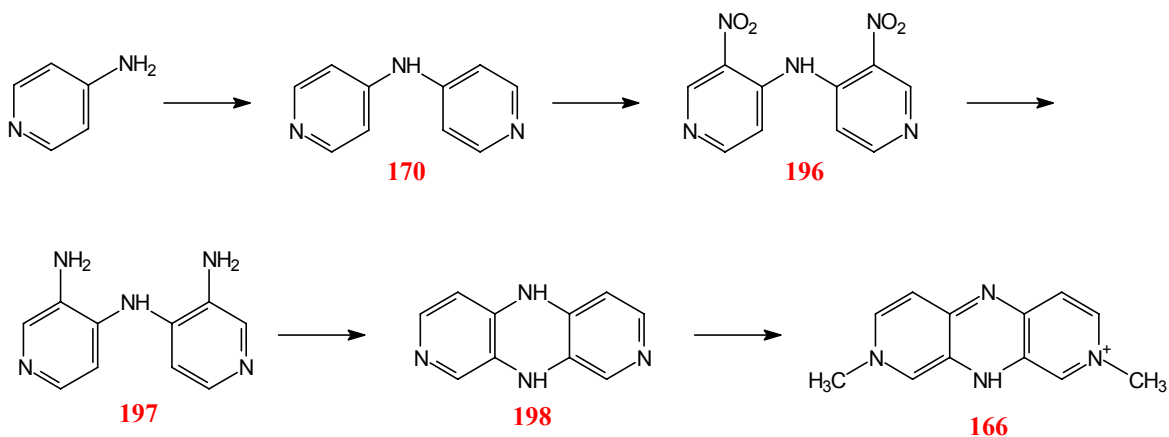
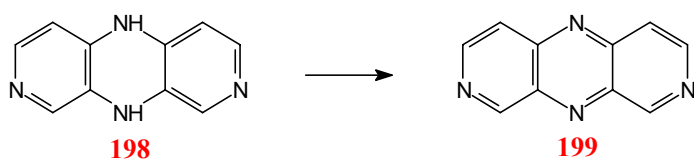


Abb. 62: Darstellung von **166** nach einer erweiterten Synthese von Koenigs und Jung^[125].

Tatsächlich erwies sich die Sequenz als ziemlich problematisch. Zwar ließ sich **170** gut in **196** überführen, doch schwankten die Ausbeuten bei den extremen Nitrierungsbedingungen (vgl. **Kap. 2.5**) recht stark. Während die Reaktion von **196** zu **197** unproblematisch verlief, zeigte sich, daß für die intramolekulare, nucleophile Substitution mit dem Dihydrochlorid von **197** zu **198** die in der Literatur angegebene Temperatur von 215 °C nicht ausreicht. Eine vollständige Umsetzung von **197** unter Austritt von Ammoniumchlorid als Abgangsgruppe konnte erst nach zwölfstündigem Erhitzen auf 270 °C beobachtet werden. Entgegen den Literaturangaben, nach denen eine Oxidation mit Wasserstoffperoxid durchgeführt wurde, erwies sich **198** als ausgesprochen oxidationsempfindlich und nur in der Form seines Hydrochlorides als stabil. Die Aufarbeitung von **198** führte daher in mehreren Versuchen zum Oxidationsprodukt **199**, das von **198** massenspektrometrisch (**Abb. 63**) eindeutig unterschieden werden konnte.



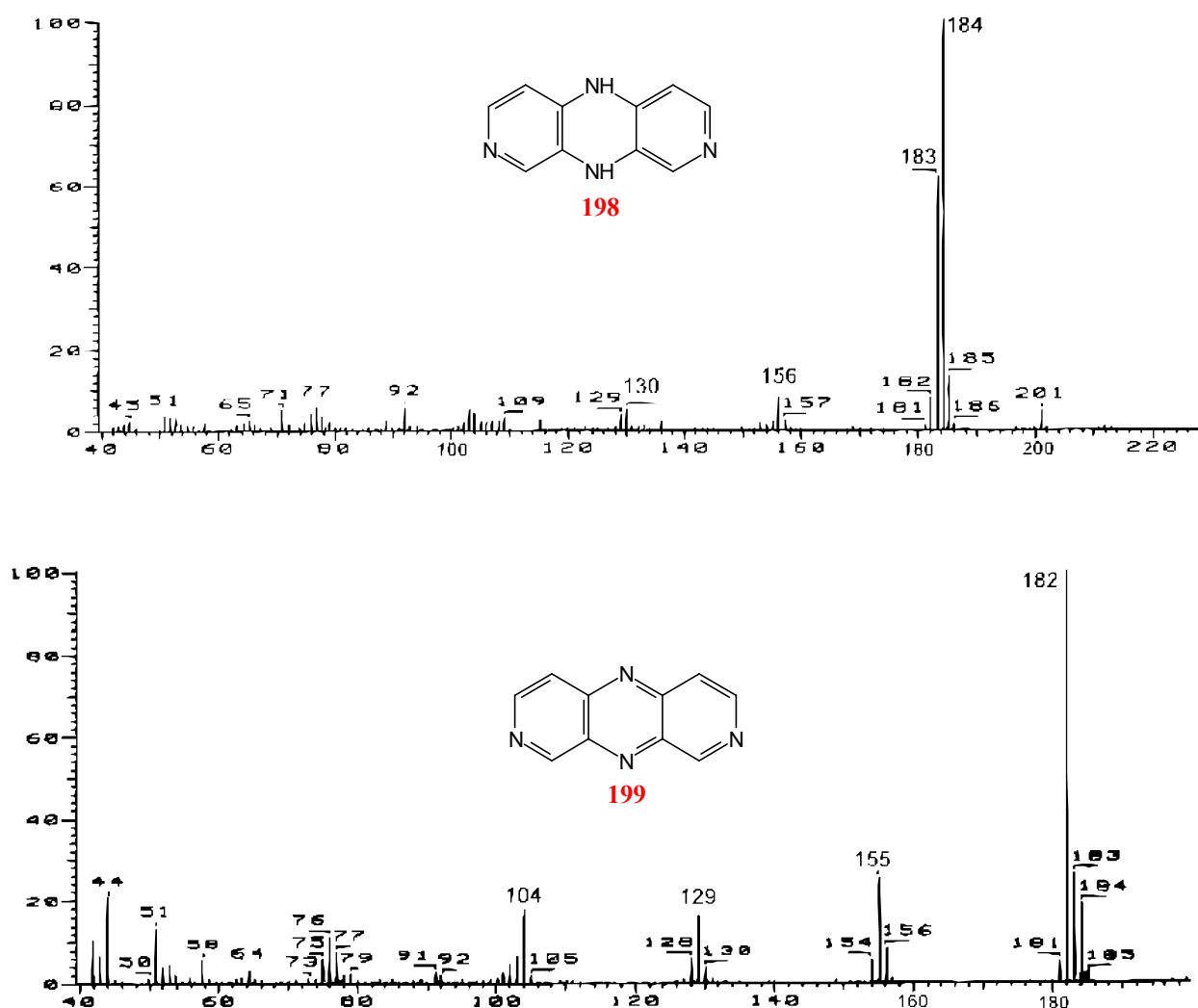
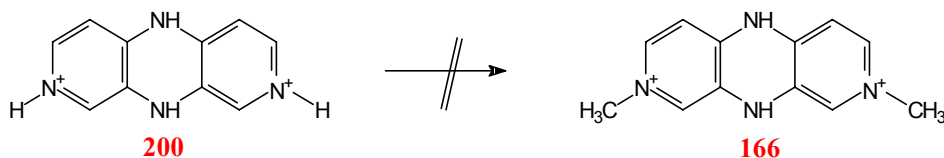


Abb. 63: EI-Massenspektren von **198** ($M^+ = 184$) oben und **199** ($M^+ = 182$) unten. Die Messung von **198** erfolgte als Rohprodukt, in dem **198** als Dihydrochlorid vorliegt. Das Rohprodukt enthält Spuren des Eduktes **197** ($M^+ = 201$).

Die Charakterisierung und eindeutige Unterscheidung beider Substanzen war NMR-spektroskopisch nicht möglich, weil beide Verbindungen nur in Mineralsäuren bzw. als deren Salze in Wasser löslich sind. Die sauren Protonen von **198** konnten daher im ^1H -NMR-Spektrum nicht detektiert werden und eine Unterscheidung der beiden Substanzen aufgrund von Inkrementrechnungen ist sowohl im ^1H -NMR- als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum mangels geeigneter Vergleichssubstanzen unsicher. Die Löslichkeitsprobleme erwiesen sich auch als Hindernis für die Methylierung. **198** konnte ebenso wie **199**, außer in wäßrigen anorganischen Säuren, in keinem Lösungsmittel gelöst werden. Die Methylierung wird dadurch unmöglich, weil **198** in Säuren als Kation **200** vorliegt, dessen Bindungsstellen durch Protonen besetzt sind.



Zwei weitere von **170** ausgehende Synthesekonzepte, die jeweils zu einem Farbsalz führen sollen, wurden bearbeitet:

Bei Umsetzung von **197** zu **198** findet eine nucleophile aromatische Substitution statt, wobei die erste Aminogruppe als nucleophil eintretende und die zweite in Form von Ammoniak oder des Ammoniumions als austretende Gruppe fungieren. Hierfür wird **197** als Dihydrochlorid eingesetzt, d. h. bei der Umsetzung werden die Pyridinringe durch Protonierung an den Stickstoffatomen aktiviert. Eine Methylierung anstelle der Protonierung sollte ebenfalls eine sogar noch stärkere Aktivierung ergeben und somit den Ringschluß und die Synthese von **166** ermöglichen. Da die Methylierung bei **197** wahrscheinlich nicht an den Pyridinstickstoffatomen, sondern an den Aminogruppen erfolgen würde und eine Methylierung von **170** wegen der Desaktivierung der Aromaten eine Nitrierung verhindern würde, bot sich **196** als geeignete Zwischenstufe für die Methylierung an, so daß sich die Retrosequenz in **Abb. 64** ergibt.

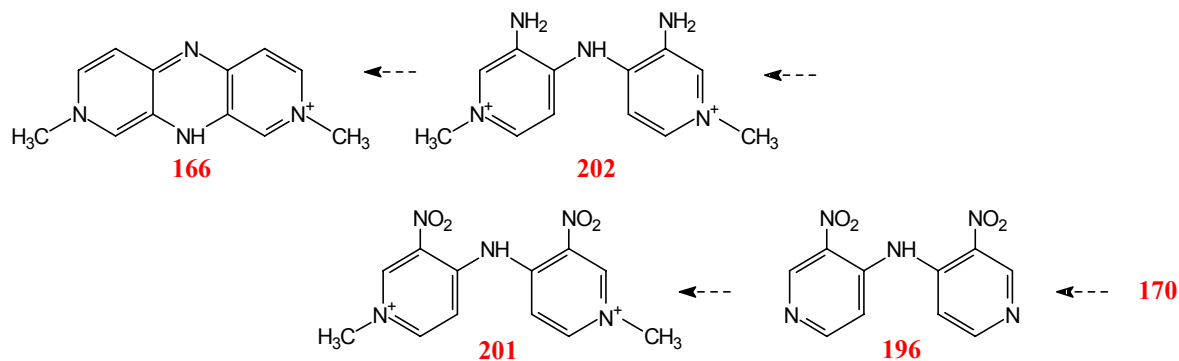


Abb. 64: Retrosynthesesequenz zur alternativen Darstellung von **166**.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Reduktion von **201** zum Amin **202** allerdings nicht gesichert werden. Die Reduktion mit einer Natriumsulfidlösung, wie sie aus der erfolgreichen Darstellung von **197** übertragen wurde, konnte zwar anhand der Farbveränderung verfolgt werden, das Produktsalz ließ sich jedoch nicht von den anorganischen Salzen der Reaktion abtrennen. Da das Problem wegen der Polarität von **202** auch bei Reduktionen mit anderen

Salzen besteht, wurden noch die wichtigsten Standardmethoden für die Reduktion von Nitrogruppen mit Wasserstoff bei Normaldruck und Raumtemperatur getestet. Eine Reaktion konnte weder in Methanol noch in Essigsäureethylester mit Palladiumkohle (10 %) als Katalysator erreicht werden. Die Verwendung von Platinkohle (10 %) führte zur Hydrierung der Pyridinringe.

Das zweite Synthesekonzept nutzt aus, daß unter geeigneten Bedingungen auch eine quantitative Nitrierung von **170** zum einfach nitrierten Produkt **203** möglich ist. Hieraus resultiert der denkbare Weg, **170** etwa nach folgendem Synthesemuster zunächst in den Vorläufer **206** umzuwandeln, aus dem sich über geeignete Substitutionsschritte weitere heterocyclische Verbindungen und Farbsalze herstellen lassen sollten, wenn der erstsubstituierte Ring deaktiviert und anschließend der zweite Pyridinring nitriert wird (Abb. 65).

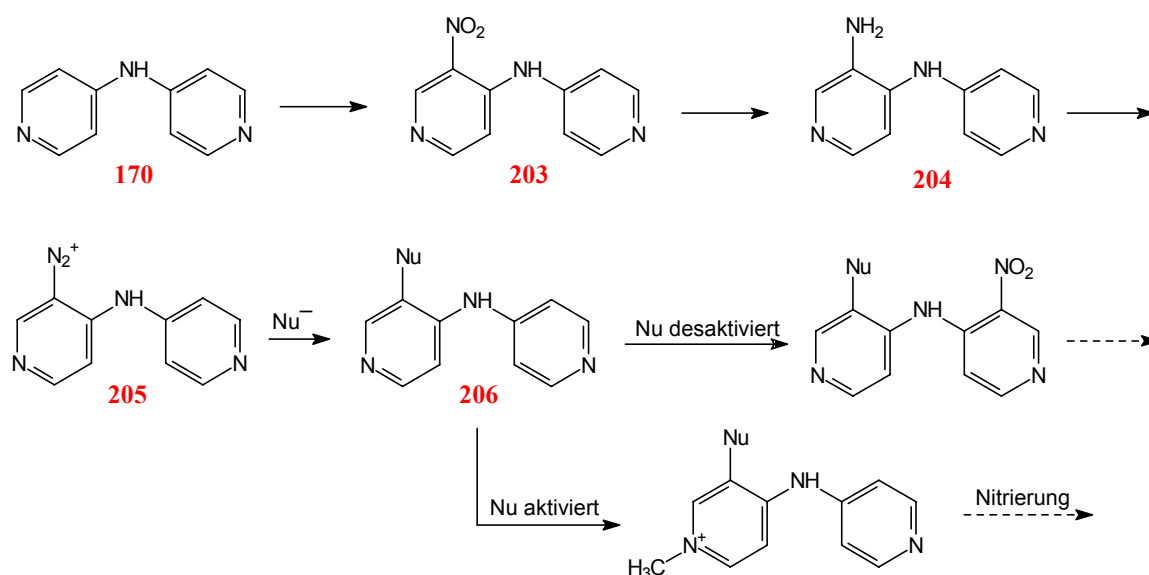
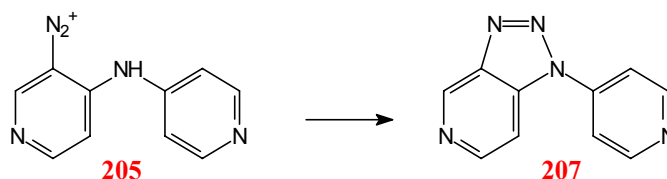


Abb. 65: Konzept für die unsymmetrische Substitution an **170**.

Das Konzept ließ sich aber nicht verwirklichen, weil die Ringschlußreaktion der Diazoniumverbindung **205** zum Triazol **207** nicht unterbunden werden konnte.



3. Chinoide Farbstoffe auf Basis von Di-(4-pyridyl)amin (170)

3.1 Einleitung

Die Synthesen an Di-(4-pyridyl)amin **170** (S. 76) bieten einen weiteren interessanten Aspekt, da dessen Nitroderivate den Nitrofarbstoffen zuzuordnen sind. Diese enthalten *ortho*- oder *para*-ständig zu einer primären oder sekundären Amino- (oder Hydroxygruppe) ein oder mehrere Nitrogruppen am Aromaten^[118, 126]. Die Farbigkeit der aromatischen Nitroverbindungen wird durch die Einbeziehung der Nitrogruppe in das Resonanzsystem des Aromaten bewirkt, wobei bei den Nitrofarbstoffen die chinoide Struktur aufgrund der sauren Eigenschaften der Amino- und der basischen der Nitrogruppe stabilisiert wird^[127].

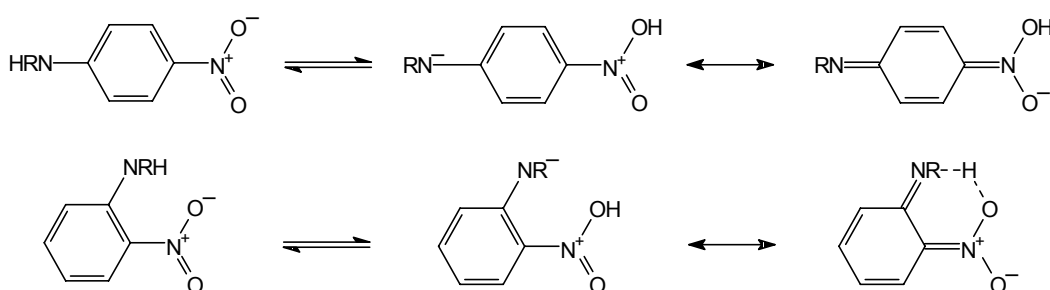


Abb. 66: Chromophores System von Nitrofarbstoffen.

Nitrofarbstoffe auf der Basis des Diphenylamins werden auch heute noch als lichtechte Dispersionsfarbstoffe verwendet und färben Acetat, Polyester und Polyamidgewebe gelb bis rot. Dabei ist weniger ihre Extinktion ($\epsilon = 5000 - 8000$; $\log \epsilon = 3.7 - 3.9$ bei $\lambda = 350 - 430$ nm) interessant, als vielmehr ihr geringer Herstellungspreis. Problematisch sind Nitrofarbstoffe, wie alle anderen Nitroaromaten auch, wegen ihrer Blutgiftigkeit und ihrer potentiellen Cancerogenität.

Bei den bereits erwähnten Verbindungen **203**, **196** und **201** handelt es sich um *ortho*-Nitroverbindungen. Weniger offensichtlich ist, daß auch die anderen Dipyridylamine die an die Nitrofarbstoffe geknüpfte Voraussetzung erfüllen, besonders stabile chinoide Resonanzstrukturen aufzuweisen, in denen die Verbindung nach Verlagerung des entsprechenden Tautomerengleichgewichtes im Überschuß vorliegt. Die wohl bekanntesten Beispiele sind die "2-" und "4-Hydroxypyridine" bei denen es sich aufgrund des Tautomerengleichgewichtes um Pyridone handelt (**Abb. 67**). Beim 4-Aminopyridin dagegen spielt das Tautomeriegleichgewicht eine untergeordnete Rolle^[43]. Entsprechendes gilt, wie auch die Röntgenstrukturanalysen (vgl. S. 227 f.) bestätigen, sowohl für das farblose **170**, wo der verstärkte Elektronenzug durch die zweite

4-Pyridylgruppe zu einer erhöhten Acidität der Aminogruppe führt, als auch für **197**, bei dem durch die *ortho*-ständigen Aminogruppen gleichzeitig eine stärkere Base angeboten wird.

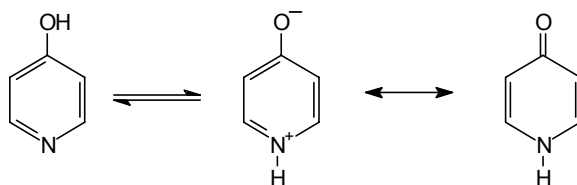
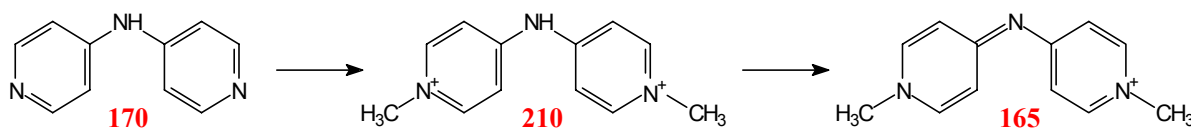


Abb. 67: Tautomeriebedingte Bildung eines chinoiden Pyridiniumsystems am Beispiel des 4-Hydroxypyridins.

Eine Acidisierung der Aminogruppe und somit Stabilisierung der chinoiden Struktur kann nun erreicht werden, indem durch *N*-Methylierung oder *ortho*-Nitrierung der Elektronenzug auf die Aminogruppe verstärkt wird.

3.2 *N*-Methylierte Farbstoffe ohne Nitrogruppe

Die *N*-Methylierung von **170** wurde bereits von Sprague und Brooker^[128] und von Levinson et al.^[129] durchgeführt und liefert das Dikation **210**, das irrtümlich für das Diarylimin **165** gehalten wurde, welches erst durch Deprotonierung entsteht, wie Leubner 1968^[121, 130, 131] zeigen konnte.



Für diese Deprotonierung reicht allerdings schon ein protonierbares Lösungsmittel aus (vgl. Spektren **Abb. 68**), so daß die UV/Vis-Spektren beider Verbindungen in Methanol nahezu identisch sind und im längerwelligen Teil (390 nm) von der Cyanin- bzw. Diarylaminbande geprägt werden ($\lambda_{\text{max, MeOH}} = 390 \text{ nm}$; $\epsilon = 4.74$ bei **210** bzw. 4.80 bei **165**). Wird die Aufnahme des UV/Vis-Spektrums von **210** dagegen in Acetonitril durchgeführt, wird die Cyaninbande abgeschwächt ($\lambda_{\text{max, MeCN}} = 400 \text{ nm}$; $\epsilon = 4.46$), während gleichzeitig bei $\lambda = 326 \text{ nm}$ die Absorptionsbande des chinoiden Farbstoffsystems von $\epsilon_{\text{MeOH}} = 3.83$ (bei 328 nm) auf 4.85 ansteigt. Ein völliges Verschwinden der Cyaninbande in beiden Lösungsmitteln kann dabei durch den Zusatz von geringen Säuren (CF_3COOH) erzwungen werden.

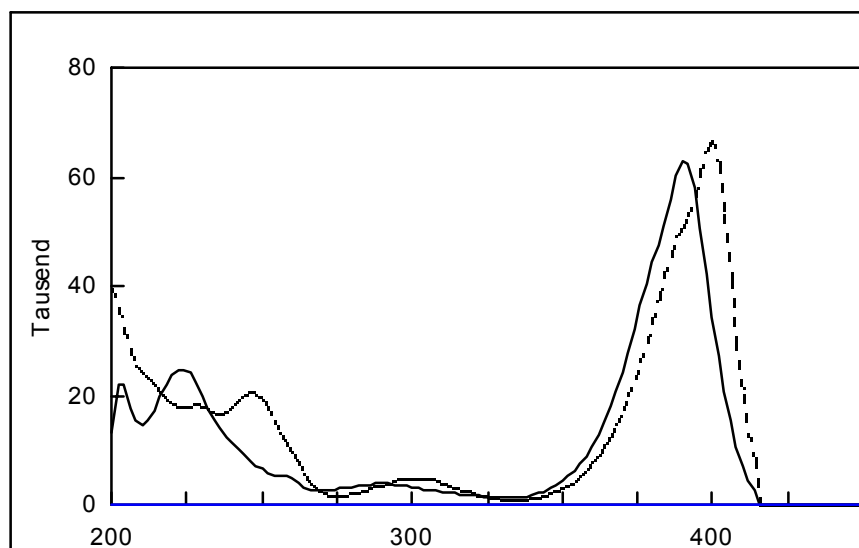
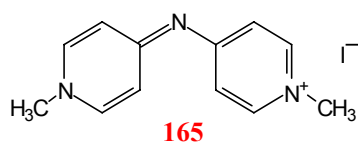
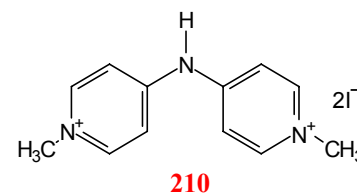
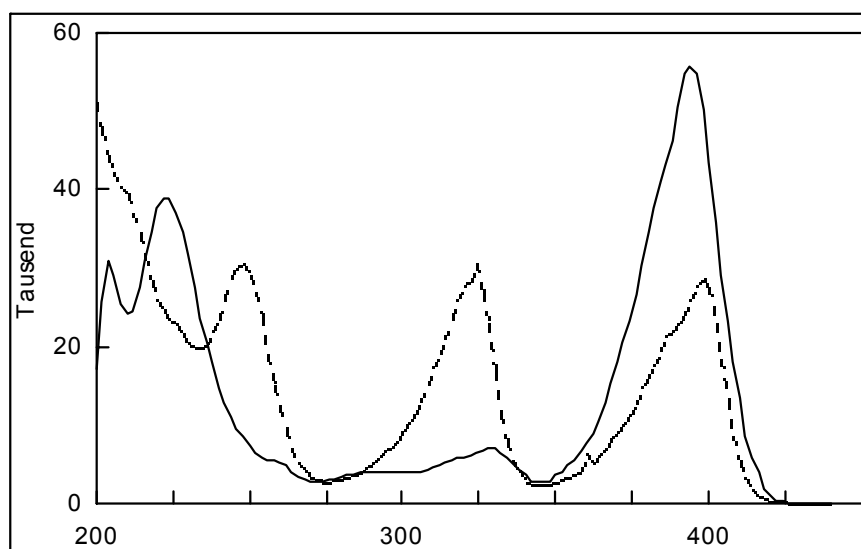


Abb. 68: UV/Vis-Spektrum von **210** (oben) und **165** (unten) in MeOH (—) und CH₃CN (---).
(Aufgetragen jeweils ϵ über λ [nm]).

Ein weiterer Beweis, daß es sich in den UV/Vis-Spektren tatsächlich um die Cyanin und die Bande des chinoiden Systems handelt, läßt sich erhalten, indem das Aminoproton von **210** durch eine Methylgruppe (**211**) ersetzt wird. Bei dieser Verbindung wird die chinoide Struktur fixiert, weil eine Dissoziation unter Verlust der positiven Ladung nicht mehr möglich ist.

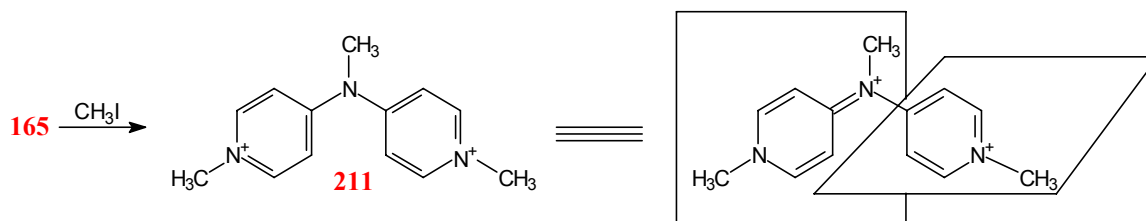
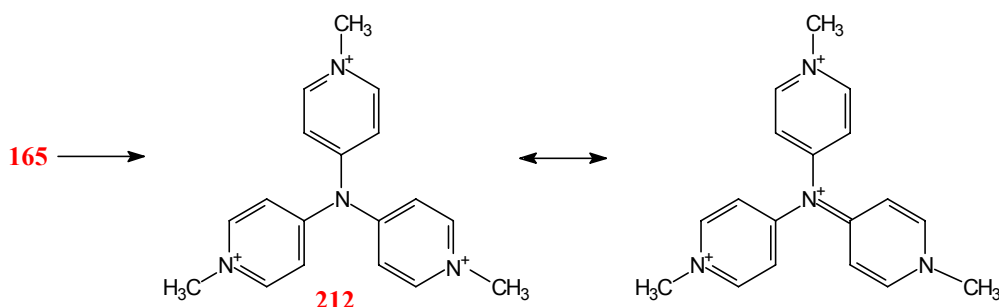


Abb. 69: Farbverhalten von **211** als chinonartiges System.

Zwar kann auch hier durch Rotation eine planare Cyaningrenzstruktur formuliert werden, allerdings spielt sie eine untergeordnete Rolle, wie ihre geringe Intensität ($\lambda_{\text{MeOH}} = 392 \text{ nm}$; $\epsilon = 3.28$, $\epsilon = 4.74$ bei **165**) im Vergleich zur chinoiden Bande ($\lambda_{\text{MeOH}} = 344 \text{ nm}$; $\epsilon = 4.33$) zeigt.

Da **165** bei der Bildung von **211** offensichtlich eine gewisse Nucleophilie aufweist, eröffnete sich die Möglichkeit, eine weitere Methylpyridiniumgruppe einzuführen. Das Ergebnis der Synthese ist der Cyaninfarbstoff **212**, bei dem es sich um den ersten Vertreter eines chromophorverkürzten Triarylaminfarbstoffes handelt.



Wie bei **211** sollte man bei dem Iminiumsalz **212** eine dominierende chinoide Farbbande erwarten. Weil sich jedoch die Pyridiniumeinheiten in einer Ebene anordnen, ist das nicht der Fall. Das UV/Vis-Spektrum von **212** (Abb. 70) ist nahezu identisch mit dem von **165** (vgl. Abb. 68) und wird von der Cyaninbande ($\lambda_{\text{max, MeOH}} = 390 \text{ nm}$; $\epsilon = 4.78$) geprägt.

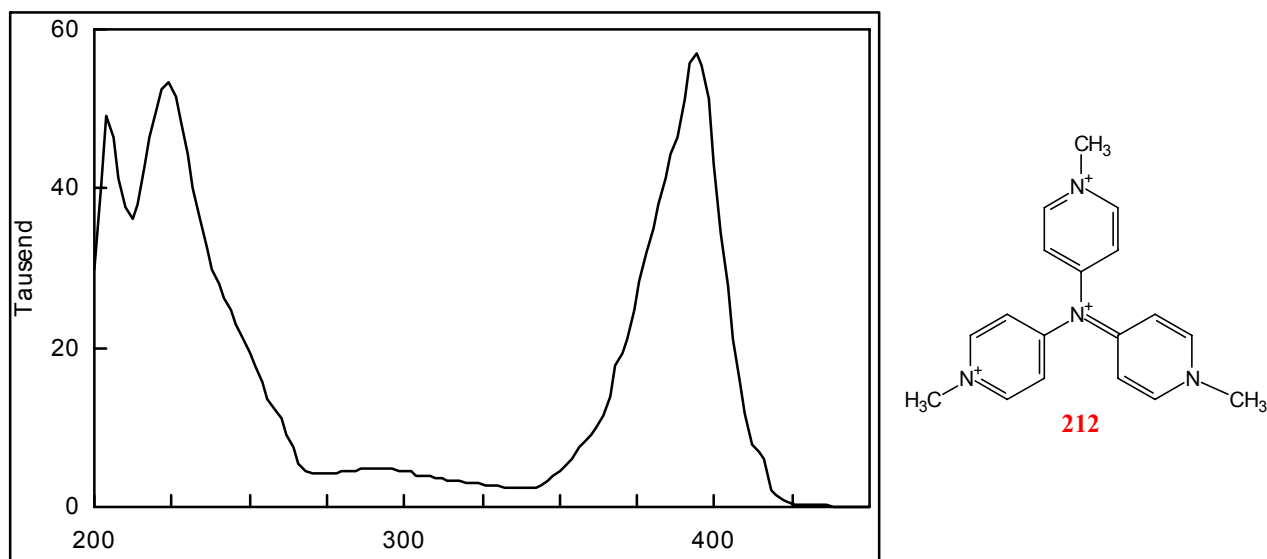


Abb. 70: UV/Vis Spektrum von **212** (als $\text{Cat}^{3+} 3\Gamma^-$) in MeOH. (Aufgetragen: ϵ über λ [nm]).

Obwohl somit die Farbeigenschaften gegenüber **165** nicht signifikant verändert wurden, stellt **212** insofern eine Verbesserung dar, daß die nucleophilen und basischen Eigenschaften sowie aufgrund der Symmetrie das Dipolmoment verschwunden sind. Die starke Absorption des klassischen Chromophors, des dikationischen NIR-Farbstoff^[132] **213** (Abb. 71) läßt dagegen vermuten, daß dieser nur zu einem geringen Teil in planarer Konformation vorliegt weil die chinoiden Absorptionsbanden im Bereich von 300 - 500 nm im Vergleich zu der Cyaninbande (600 - 1100 nm) relativ stark sind.

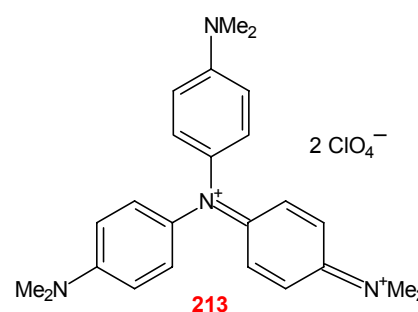
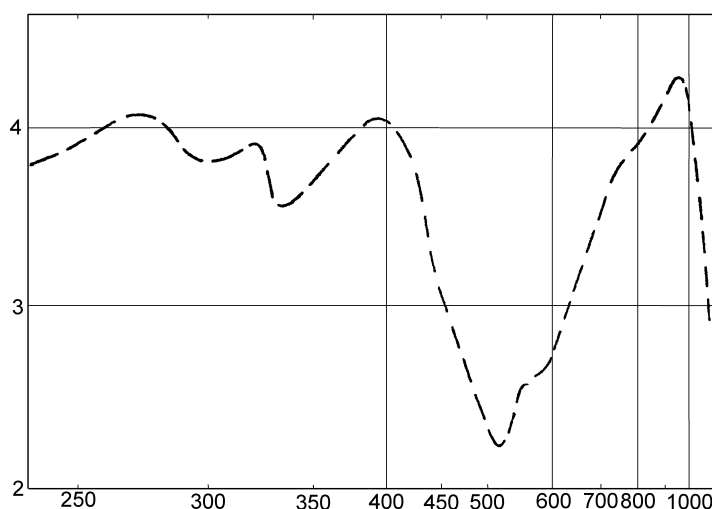


Abb. 71: UV/Vis Spektrum von **213** (als $\text{Cat}^{2+} \cdot 2\text{ClO}_4^-$) in MeOH ^[133]. (Auftrag: $\log \epsilon$ über λ [nm]).

3.3 Nitro-pyridinfarbstoffe

Bei Nitro-pyridinfarbstoffen erfolgt eine Hypsochromie der Absorptionsbande gegenüber den Nitrobenzolfarbstoffen. Der Vergleich der Phenylverbindung **214** mit dem einfachsten 4-Amino-3-nitropyridin **215** zeigt, daß bei etwa gleicher Extinktion ein hypsochromer Shift von etwa 50 nm zu erwarten ist (Abb. 72). Wird ein Wasserstoffatom durch eine elektronenziehende 4-Pyridyleinheit substituiert, entsteht **203**, bei der die längstwellige Absorptionsbande gegenüber der Stammverbindung **215** um 8 nm bathochrom verschoben ist, ohne daß die Extinktion zunimmt, wie man aufgrund der Acidisierung der Aminogruppe erwarten sollte. Diese steigt erst bei der Nitrierung der zweiten Pyridyleinheit bei marginaler Bathochromie (4 nm) auf den für Nitrofarbstoffe beachtlichen Wert von $\epsilon = 10500$ ($\log \epsilon = 4.02$) an.

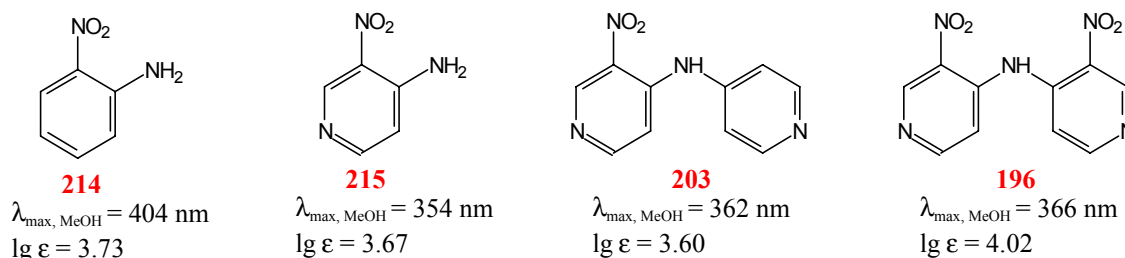


Abb. 72: Vergleich der längstwelligen Absorptionsbanden (λ_{\max}) einiger Nitrofarbstoffe.

3.4 N-Methylierte Nitro-pyridinfarbstoffe

Durch N-Alkylierung wird, wie bereits erwähnt, die Aminogruppe weiter acidifiziert und somit auch die chinoide Form dieser Verbindungsklassen stabilisiert. Durch die einfachen Reaktionen, die zu kationischen Pyridiniumfarbstoffen führen, sollte die Extinktion ansteigen, ohne daß die Absorptionswellenlänge wesentlich verändert wird.

Daß diese Erwartung jedoch nicht zwangsläufig erfüllt wird, zeigt das Beispiel der Verbindung **216**, die sich aus **215** durch Methylierung herstellen läßt. Die unterschiedlichen ^1H -NMR-Signale der Aminoprotonen in DMSO bei 9.04 und 9.53 ppm, die offensichtlich auf einer $\text{NH}\cdots\text{H}\cdots\text{O}\cdots\text{NO}$ Wechselwirkung beruhen, deuten auf die Möglichkeit eines Bindungsverhaltens hin, wie es in **Abb. 73** dargestellt ist, mit einem Aminoproton, das durch eine Wasserstoffbrücke mehr oder weniger an die Nitrogruppe gebunden ist.

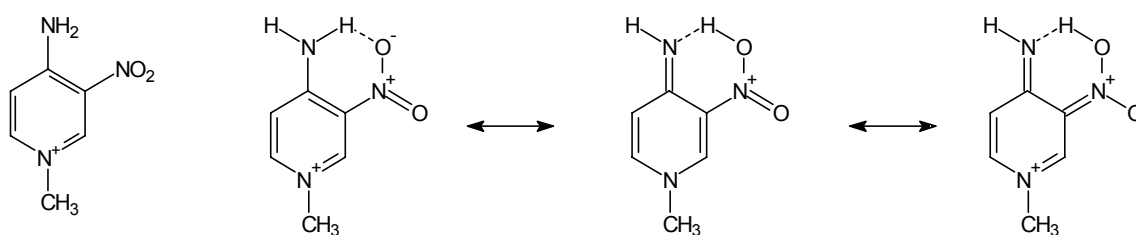
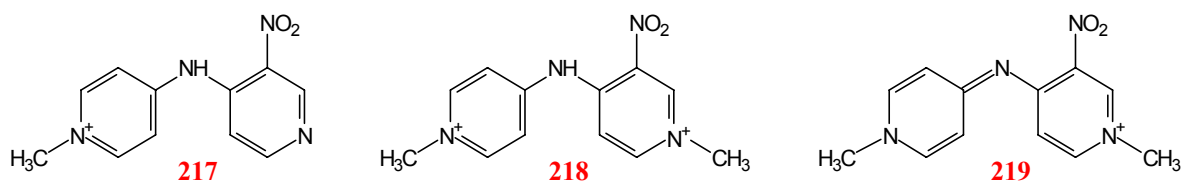


Abb. 73 : Mögliches Bindungsverhalten bei **216** in DMSO.

Die wegen der geringen Ladungstrennung scheinbar optimalen Voraussetzungen für die Stabilisierung des chinoiden Zustandes schlagen sich jedoch nicht im Absorptionsspektrum nieder. Die im Vergleich zu **215** um 20 nm hypsochrom verschobene längstwellige Bande bei 334 nm ist mit einem Extinktionskoeffizienten von 3800 ($\log \epsilon = 3.58$) sogar weniger intensiv. Möglicherweise verhält sich **216** gegenüber dem protischen Lösungsmittel Methanol, in dem die UV/Vis-Messung durchgeführt wurde, zu basisch.

Bei der Methylierung des Dipyridylamins **203** wird zunächst der nicht nitrierte Pyridinring unter Bildung von **217** angegriffen, bevor die Zweitmethylierung zu **218** stattfindet, weil der zweite Pyridinring aufgrund des (–M)-Effektes der Nitrogruppe elektronisch verarmt und daher weniger basisch ist. Das dikationische Primärprodukt **218** kann nicht isoliert werden, weil es unter Verlust eines Protons spontan zum Kation **219** weiterreagiert, das sich aus der Reaktionslösung abschied.

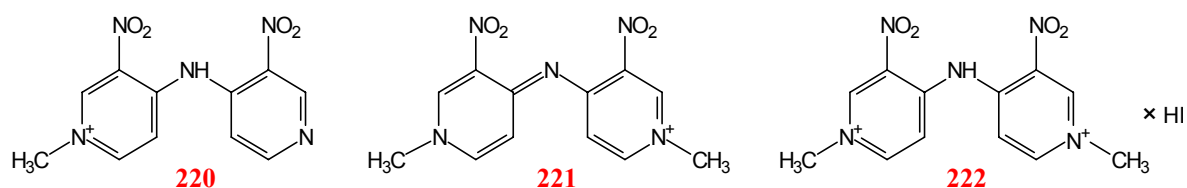


Die Absorptionseigenschaften des blaßgelben Feststoffes **217** überraschen insofern, daß das längstwellige Absorptionsmaximum bei nur 332 nm liegt ($\log \epsilon = 4.10$, MeOH) (Abb. 74). Aufgrund der breiten Bandenform handelt es sich vermutlich um die Nitrofarbstoffbande.

Durch die Zweitmethylierung zu **219**, erhält man einen Feststoff, dessen metallischer Glanz auf die Entstehung eines Diaryliminfarbstoffes hindeutet. Die gegenüber **217** bathochrom verschobene längstwellige Absorptionsbande besitzt eine Lage (ca. 370 nm), wie man sie für einen Nitrofarbstoff erwartet. Die UV-Bande hat sowohl in Methanol als auch in Acetonitril eine breite Form, wie sie bei Nitrofarbstoffen üblicherweise auftritt. Auch fehlt die für Diaryliminfarbstoffe charakteristische Bandenform mit Schulter auf der kurzwelligen Bandenseite (Abb. 74) wie man sie bei **165** und **212** (Abb. 68 und 70) und Methylenblau (Abb. 75), aber auch bei den Di- und Triarylmethinfarbstoffen wie z. B. Rhodamin 6G, Pyronin G und **1** (Abb. 76) beobachtet. Dennoch deuten die ungewöhnlich hohen Extinktionen (λ_{\max} 370 nm; $\epsilon = 25000$; $\log \epsilon = 4.40$) in Methanol und (λ_{\max} 362 nm; $\epsilon = 31000$; $\log \epsilon = 4.49$) Acetonitril und die Erfüllung der Dewar-schen Farbstoffregeln für Substitutionen an Cyaninketten (Abb. 78) darauf hin, daß **219** ein Diaryliminfarbstoff ist. Nach den Farbstoffregeln sollte die Substitution mit einem Elektronenakzeptor an einer geradzahligen Methingruppe in der Cyaninkette eine Hypsochromie bewirken. Tatsächlich tritt bei **219** eine hypsochrome Verschiebung um ca. 20 nm im Vergleich zu **165** ($\lambda_{\max, \text{MeOH}} = 392$ nm) auch auf.

Eine weitere Absorptionsbande von **217** und **219** mit relativ steilen Flanken tritt zwischen 290 und 300 nm (**217**: $\lambda_{\text{MeOH}} = 298$ nm; $\log \epsilon = 4.13$; **219**: $\lambda_{\text{MeOH}} = 292$ nm; $\log \epsilon = 4.15$; $\lambda_{\text{MeCN}} = 294$

nm; $\log \epsilon = 4.53$) auf. Da die Intensität im untersuchten Fall lösungsmittelabhängig ist und in dem protischen Solvens Methanol abnimmt, handelt es sich vermutlich um die Bande eines chinoiden Systems unter Einbeziehung jeweils nur einer Pyridineinheit. Diese Bande ist beachtenswert, weil sie auch bei den Methylierungsprodukten von **196**, **220** ($\lambda_{\text{MeOH}} = 288$ nm; $\log \epsilon = 4.11$) und **201** (s. Abb. 64, S. 73) bzw. dessen Disproportionierungsprodukten **221** ($\lambda_{\text{MeOH}} = 294$ nm; $\log \epsilon = 3.99$) und **222** ($\lambda_{\text{MeOH}} = 300$ nm; $\log \epsilon = 3.95$) auftritt.



Bei diesen drei Verbindungen erscheinen zusätzlich zwischen dieser und der längstwelligen Bande bei ca. 400 nm weitere Absorptionsbanden. Durch die Überlagerung der unterschiedlichen Banden ergibt sich ein Extinktionsverhalten zwischen 240 und 440 nm, das sich in grober Näherung als linear beschreiben läßt (s. Spektren Abb. 74). Die Extinktion von **220** nimmt von 288 nm ($\epsilon = 13000$) bis 460 nm (ϵ ca. 300) ab. Dagegen ist bei **221** im Bereich von 300 ($\epsilon = 9000$) bis 398 nm ($\epsilon = 16000$) ein Anstieg und bei **222** zwischen 294 ($\epsilon = 10000$) und 392 ($\epsilon = 10000$) nm ein Plateau zu beobachten. Die Herkunft der zusätzlichen Banden ist unklar. Das Absorptionsverhalten der Verbindungen ist komplexer, als man aufgrund der einfachen Struktur erwarten könnte, und kann nicht einfach als Nitro- oder Cyaninfarbstoffbande gedeutet werden.

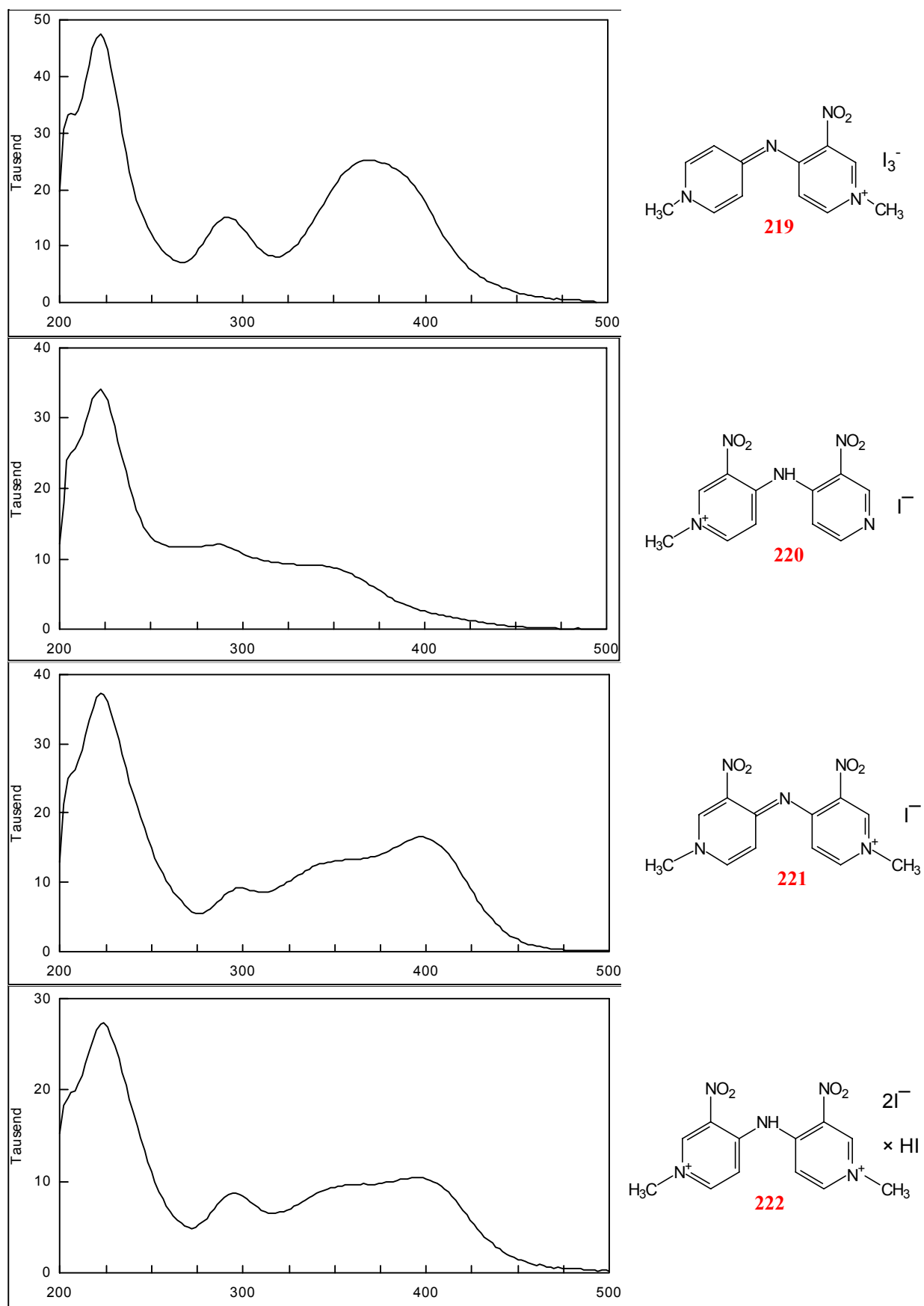


Abb. 74: UV/Vis-Spektren der Verbindungen **219**, **220**, **221** und **222** in MeOH. (Auftrag: ϵ über λ [nm]).

3.5 Abschließende Betrachtung

Aus den Ergebnissen läßt sich ein allgemeines Absorptionsverhalten der behandelten Verbindungsklassen kaum erkennen, zu vielfältig sind die Einflüsse der Substituenten und des Lösungsmittels. Starke Farbbanden treten allgemein bei *N*-methylierten Dipyridylaminen bzw. -iminen auf, insbesondere dann, wenn die Pyridiniumringe sich in einer Ebene ausrichten können und Di- oder gar Triaryliminfarbstoffe wie **165**, **212** und **219** entstehen. Ein solches Verhalten ist bei den unmethylierten Verbindungen nicht möglich, die längstwelligen Farbbanden sind, abgesehen von der Nitrobande von **196**, weniger ausgeprägt.

Die pyridinischen Nitroverbindungen haben zumeist etwas höhere Extinktionskoeffizienten als die phenolischen Nitrofarbstoffe, dürften aber in der Herstellung deutlich teurer sein, so daß sich kein besseres Preis-Leistungsverhältnis ergibt. Ein anderer Aspekt ist hier jedoch von Interesse. Die Nitropyridinfarbstoffe sollten in ihrer Toxikologie anderen Nitroaromaten ähneln. Durch die *N*-Alkylierung findet aber eine Salzbildung statt und eine Hautresorption der Salze ist wegen ihrer Hydrophilie generell nicht zu erwarten. Da die Alkylreste die Chromophoreigenschaften nicht verändern und sich leicht und quantitativ anbinden lassen, ist die Wahl der Substituenten kaum eingeschränkt und somit auch eine preisgünstige Immobilisierung möglich. Da in diesem Fall eine Resorption im Magen-Darm Trakt verhindert wird, könnte mit dem Einsatz der Pyridiniumfarbstoffe die Giftigkeit von Nitrofarbstoffen verringert werden.

Bei der Betrachtung der Eigenschaften der einzelnen Verbindungen fallen die Absorptionseigenschaften der Verbindungen **220**, **221** und **222** besonders ins Auge. Mit einem annähernd konstanten Extinktionskoeffizienten von $\epsilon_{\text{MeOH}} = 10000$ ($\log \epsilon = 4.0$) im Wellenlängenbereich von 290 bis 405 nm sollte speziell **222** als Absorber für den auf der Erdoberfläche auftreffenden UV-Anteil des natürlichen Sonnenlichtes (UV-A: 400 - 320 nm und UV-B: 320 - 280 nm^[126]) geeignet sein.

4. Absorptionsverhalten der verbrückten Farbstoffe

Nach einer allgemeinen Regel absorbieren Farbstoffe um so längerwelliges Licht, je ausgedehnter ihr Chromophor ist. Ein Blick auf die UV/Vis-Spektren zeigt, daß diese Regel bei **168** (Abb. 75) erfüllt wird, nicht aber bei den Diazaxanthyliumsalzen (Abb. 76).

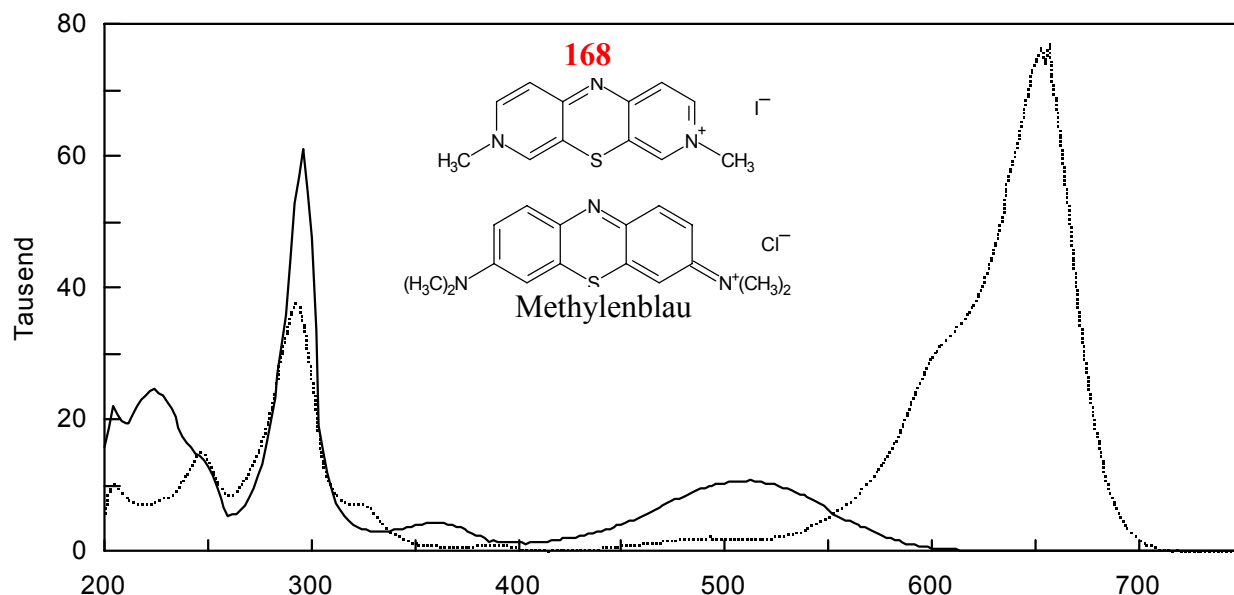


Abb. 75: UV/Vis Spektren von **168** (—) und Methyleneblau (····) in MeOH. (Auftrag ϵ über λ [nm]).

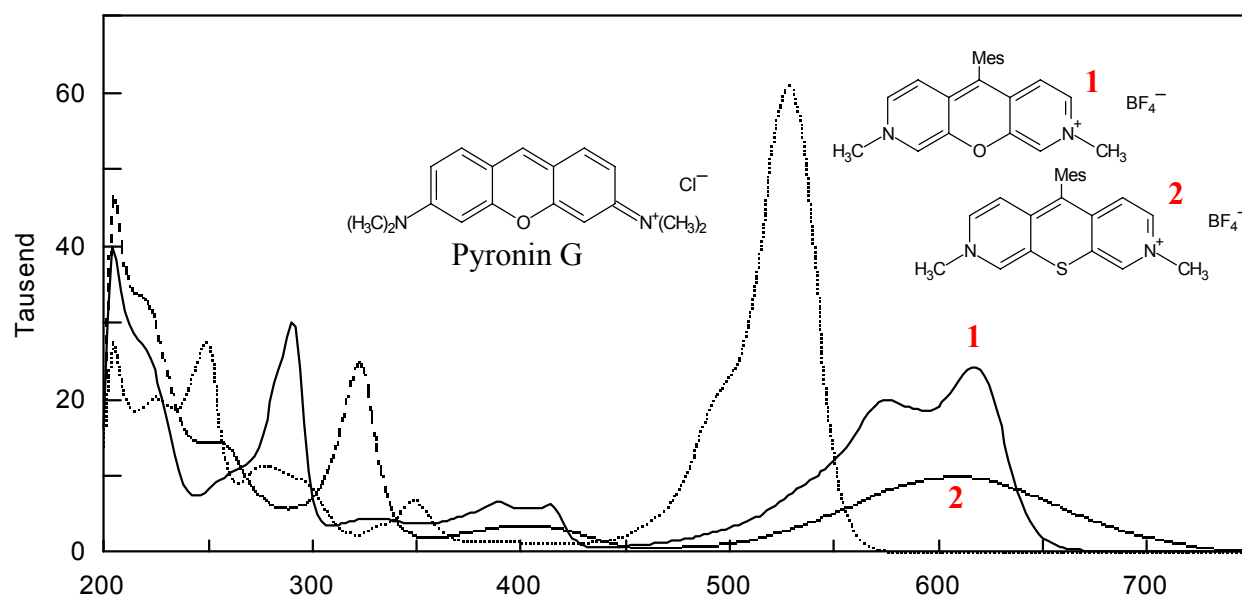


Abb. 76: UV/Vis Spektren von **1** (—), **2** (---) und Pyronin G (····) in MeOH. (Auftrag ϵ über λ [nm]).

Es stellt sich die Frage, nach einer Erklärung für dieses unerwartete Verhalten der neuen Farbstoffgruppe, das durch PPP-Rechnungen von Lüttke und Knieriem^[134] vorhergesagt wurde. Bei der Gegenüberstellung ausgewählter verbrückter und unverbrückter Vertreter der klassischen Diarylcyanine (**Abb. 77**) mit exocyclischen Stickstoffatomen kann man zunächst feststellen, daß generell die Verbrückung durch Sauerstoff oder Schwefel zu einer Hypsochromie der längstwelligen Absorptionsbande führt, während bei den chromophorverkürzten Farbstoffen eine Bathochromie auftritt.

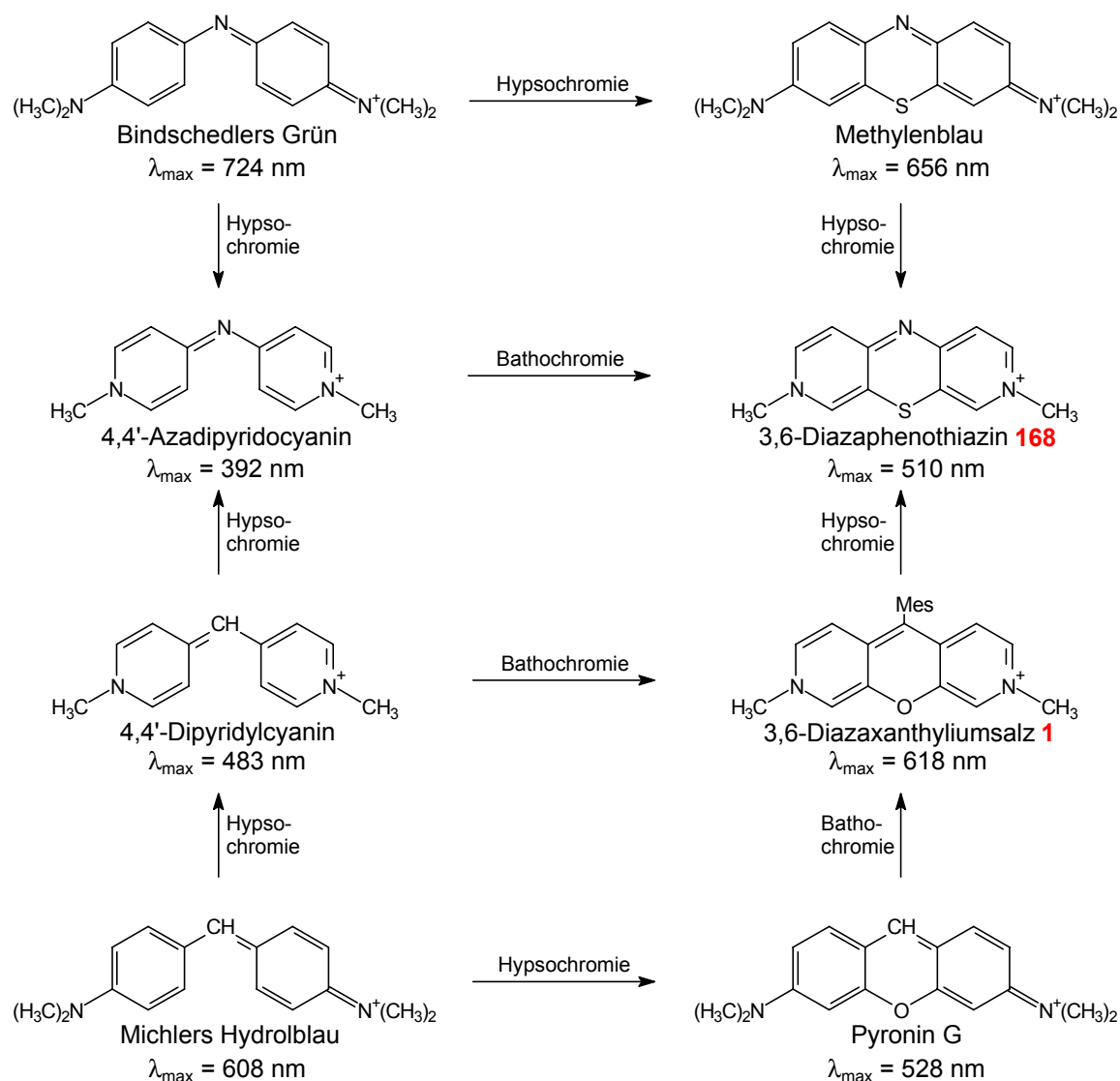


Abb. 77: Längstwellige Absorptionsbanden unverbrückter und verbrückter Diarylcyanine

Ebenfalls zu einer Verkürzung der längstwelligen Absorptionsbande führt der Ersatz der zentralen Methingruppe durch ein Stickstoffatom und schließlich auch die Verkürzung des Chromophors, mit der Ausnahme des Übergangs vom Pyroningerüst zum Diazaxanthylumsystem.

4.1 Erklärung des Absorptionsverhaltens

Betrachtet man die klassischen oder chromophorverkürzten Arylmethinfarbstoffe als Cyanine, so gelten für die Substitution an oder in der Kette des entsprechenden Nona- (oben) bzw. Heptamethins (unten) die in **Abb. 78** dargestellten Regeln:

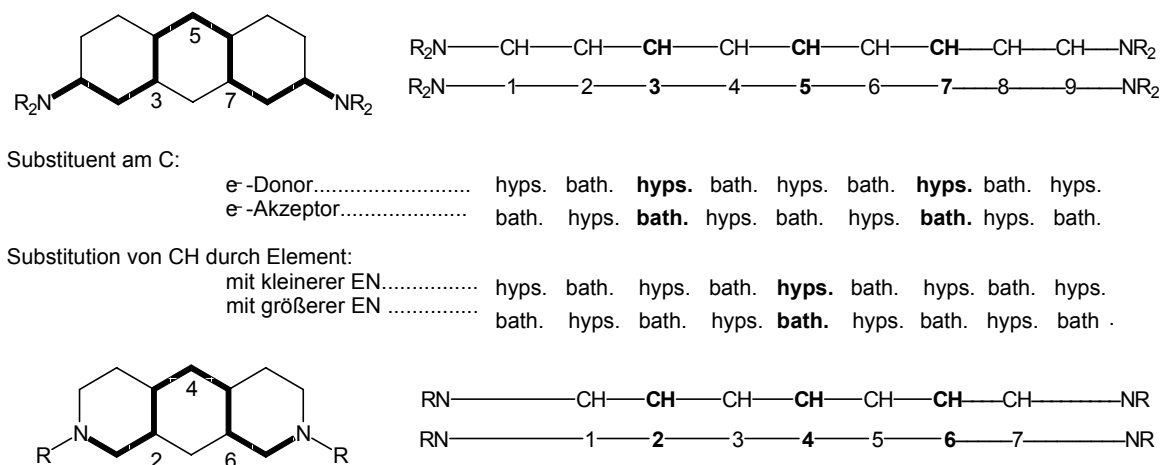


Abb. 78: Einfluß von Substitution in oder an der Nonamethinkette klassischer Arylmethinfarbstoffe (oben) bzw. der Heptamethinkette chromophorverkürzter Arylmethinfarbstoffe (unten) auf λ_{\max} nach Dewar^[99].

Bei Substitution der Methingruppe durch ein Stickstoffatom ergibt sich bei den chromophorverkürzten Farbstoffen die beobachtete hypsochrome Verschiebung. Die Anwendung dergleichen Regel auf die klassischen Farbstoffe, hierbei handelt es sich um Nonamethine, d.h. die Substitution findet nicht an der vierten, sondern an der fünften Methingruppe statt, erklärt die Bathochromie beim Übergang zu den Azacyaninen. (Bei dem Sauerstoffanalogon zum Methylenblau, $\lambda_{\max} = 656$ nm, Capri Blue GN, ist $\lambda_{\max} = 648$ nm). Wird bei Michlers Hydrolblau bzw. Bindschedlers Grün an der dritten und siebten Methingruppe eine Sauerstoff- oder Schwefelbrücke eingeführt, beides sind Elektronendonoren (**Abb. 79**) resultiert eine Hypsochromie, die gleiche Substitution an geradzahligem Methingruppen (2- bzw. 6) bei den Pyridocyaninen führt zu der beobachteten Bathochromie, die die Chromophorverkürzung mehr als ausgleicht.

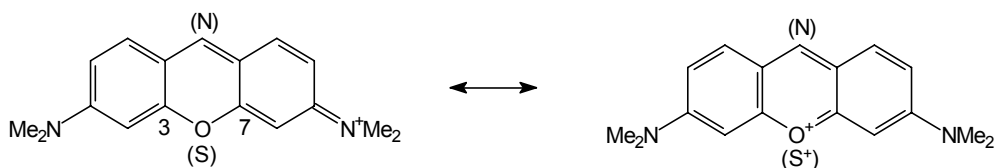


Abb. 79: Elektronendonorwirkung durch die Sauerstoff- bzw. Schwefelverbrückung an den Methingruppen 3 und 7 bei Michlers Hydrolblau bzw. Bindschedlers Grün.

Diese recht anschauliche Betrachtungsweise ist insofern unzulänglich, daß von den chromophorenverkürzten Farbsalzen eine Lewisstruktur mit zentralem Pyrylium-, Thiopyrylium- oder Thiaziniumring ohne Ladungstrennung nicht formuliert werden kann, die Donorwirkung der Substituenten also nicht recht einsichtig ist.

Eine andere Erklärung der Bathochromie geben Kuhn und Kuhn^[135]. Basierend auf dem Modell des freien Elektrons (FE-Modell) kann man beim Pyroningerüst einen Übergang vom HOMO-Orbital $|a\rangle$ zum LUMO Orbital $|b\rangle$ bei 393 nm^[135] erwarten (Verzweigungstyp: Anthracen). Bei der Sauerstoffbrücke hat das Orbital $|a\rangle$ einen Knoten mit einer Ladungsdichte von praktisch Null, $|b\rangle$ einen Bauch (Abb. 80, links). Wird das Sauerstoffatom als Potentialtrog betrachtet, erfolgt im Orbital $|b\rangle$ eine Ladungsakkumulation mit Erniedrigung der Energie, während $|a\rangle$ praktisch nicht berührt wird. Entsprechend wird die Übergangsenergie durch den vom elektronegativen Sauerstoff erzeugten Potentialtrog verringert, das Absorptionsmaximum bei pyroninartigen Farbstoffen also bathochrom gegenüber den berechneten 393 nm verschoben.

Für die Diazaxanthylumfarbstoffe erhält man aus dem FE-Modell (Verzweigungstyp: Anthracen) für den HOMO-LUMO-Übergang eine Prognose von 961 nm^[135]. Hier hat jedoch das Orbital $|a\rangle$ am Sauerstoffatom einen Bauch, und $|b\rangle$ einen Knoten (Abb. 80, rechts). Entsprechend muß die Übergangsenergie um den gleichen Betrag ansteigen, um den sie bei den Pyroninartigen abgefallen ist. Durch die Verwendung eines verfeinerten FE-Modells (Stufenpotentialmodell) gelang es den Autoren 1995 mit FE-Berechnungen einen theoretischen Wert von 636 nm (exp.: 630 nm) für die längstwellige Absorption des Diazaxanthylumsalzes **3** zu erhalten (vgl. auch Abb. 82).

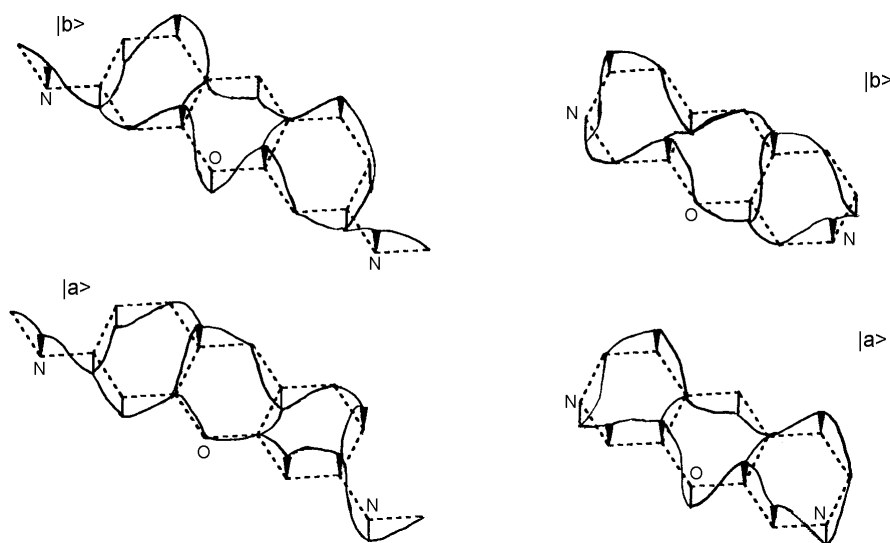


Abb. 80: Wellenfunktionen $|a\rangle$ und $|b\rangle$ in HOMO und LUMO von Farbstoffen mit Pyronin- (links) und Diazaxanthylumgerüst (rechts) nach Kuhn und Kuhn^[135].

Ähnliche Ergebnisse wie die FE-Methode liefert auch die Berechnung der Frontorbitalkoeffizienten mit Hilfe der PPP-Methode^[136]. Auch hier wird die Energie des HOMO bei den Diazaxanthenen infolge einer antibindenden Überlappung der Sauerstofforbitale mit den Orbitalen der benachbarten Kohlenstoffatome angehoben, während das LUMO unberührt bleibt. Lüttke und Knieriem^[137] sagten mit ihrer Berechnung für das unsubstituierte Diazaxanthylum Salz eine längstwellige Absorption von 651 nm bei einer molaren Extinktion von $\epsilon = 6600$ voraus. Die tatsächliche Absorptionsintensität ist mit $\epsilon \approx 25000$ (**3** und **4**) bzw. $\epsilon \approx 30000$ (**1**) deutlich besser als ursprünglich berechnet und damit größenordnungsmäßig ca. $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ so groß wie die der klassischen Farbstoffe (Rhodamin 6 G: $\epsilon \approx 100.000$; Pyronin G; $\epsilon \approx 60.000$). Es sollte erwähnt werden, daß bei vielen Anwendungen eine extreme Absorption sogar problematisch ist, weil bereits sehr dünne Farbstoffschichten bzw. sehr geringe Konzentrationen zu einer Totalabsorption des Lichtes im entsprechenden Wellenbereich führen. Mit einer solchen "Oberflächenabsorption" ergeben sich aber naturgemäß Probleme, homogen absorbierende Stoffe oder Flüssigkeiten herzustellen, so daß ein kleinerer Extinktionskoeffizient für technische Anwendungen durchaus vorteilhaft sein kann.

Der Ersatz des Sauerstoff- durch ein Schwefelatom wirkt sich in der Verschiebung der Absorption erstaunlich gering aus (**1**: 618 nm; **2**: 608 nm; jeweils in Methanol). Entscheidender ist vielmehr, daß die Absorptionsbanden der chromophorverkürzten Farbstoffe infolge der Einführung des leichter polarisierbaren Schwefelatoms sehr breit und flach werden. Dieses Verhalten ist bei den klassischen Farbstoffen (speziell Methylenblau) viel weniger ausgeprägt, weil hier der Schwefel wegen des großen Anteils der Thiopyrylium- bzw. Thiaziniumstruktur schon stark polarisiert ist, und daher nicht mehr so viele Vibrationsniveaus in Grund- und angeregtem Zustand betätigen kann. Für etwaige weitere Untersuchungen erscheint es daher wenig sinnvoll, mit Elementen höherer Perioden Verbrückungen durchzuführen, wenn sich das Interesse auf die Farbstoffeigenschaften der chromophorverkürzten Verbindungen konzentriert. Dagegen sollte eine Verbrückung der chromophorverkürzten Farbstoffe mit Stickstoff oder Kohlenstoff zu einer jeweils längerwelligen Absorption führen als bei **1**, **3** und **4** der Fall ist, weil diese Elemente infolge ihrer geringeren Elektronegativität eine geringere Ladungsakkumulation und somit einen flacheren Potentialtrog im Orbitalbauch erzeugen (**Abb. 82**).

4.2 Vorhersage der Lage von Absorptionsbanden mit Hilfe des FE-Modells

Mit dem FE-Modell ist auch relativ leicht die qualitative Voraussage der Absorptionen von weiteren Arylamin- oder Arylmethanfarbstoffen möglich, wenn bei der Betrachtung von LUMO und HOMO folgende Regeln beachtet werden:

1. Die Substitution in oder an einer Methingruppe wirkt sich im Orbital mit einem Bauch an der Substitutionsstelle auf die "Tiefe" des Potentialtroges aus. Der Potentialtrog des Orbitals mit Knoten an der betroffenen Stelle wird nicht betroffen.
2. Ist der Substituent oder das substituierenden Element elektronenziehend bzw. elektro-negativer, wird der Potentialtrog "tiefer". Je stärker der Elektronenzug, desto stärker die Absenkung.
3. Ist der Substituent oder das substituierende Element elektronenschiebend bzw. weniger elektronegatig wird der Potentialtrog "flacher". Je geringer der Elektronen-zug, desto stärker die Anhebung.

Die Lage der Orbitalknoten bzw. Bäuche in HOMO und LUMO der Farbstoffe mit anthracenarti-gem Grundgerüst geht aus den Wellenfunktionen $|a\rangle$ und $|b\rangle$ in **Abb. 80** hervor und wird hier noch einmal explizit für die Atome in 9- und 10-Position der hier behandelten Farbstofftypen dargestellt (**Abb. 81**).

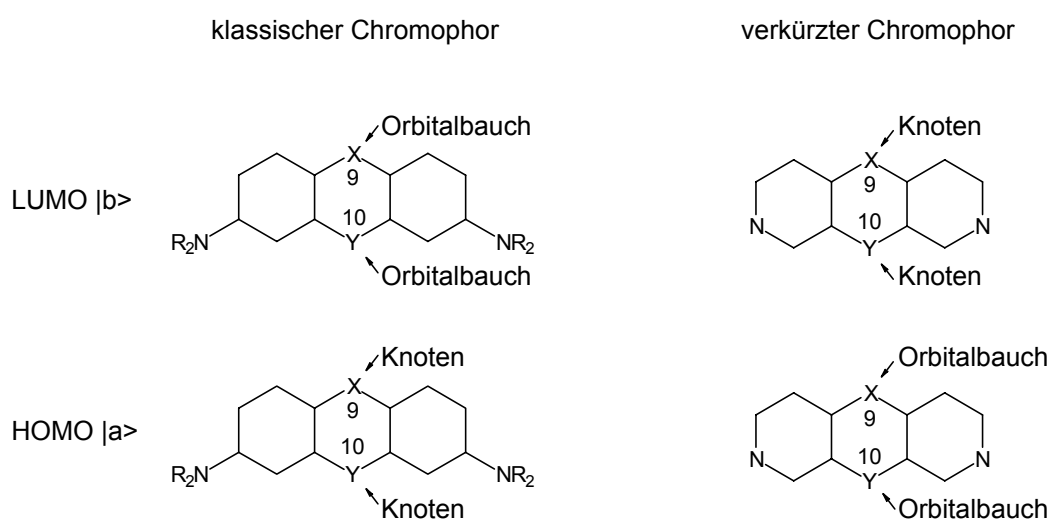


Abb. 81: Lage von Orbitalknoten und Bäuchen in HOMO und LUMO in 9- und 10-Position bei Farbstoffen mit anthracenartigem Grundgerüst.

In **Abb. 82** wird die Auswirkung der Substitution auf den entsprechenden Potentialtrog im Orbitalbauch dargestellt. Die benötigte HOMO-LUMO Übergangsenergie läßt sich durch den Abstand der jeweils tiefsten Punkte des HOMOs bzw. LUMOs qualitativ erfassen. Verringert sich der Abstand zwischen HOMO und LUMO gegenüber dem des Grundsystems, erfolgt eine bathochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande. Bei einer Vergrößerung des Abstandes erfolgt eine hypsochrome Verschiebung gegenüber dem entsprechenden Grundsystem. Folgt man diesem Modell, so ist die Bathochromie der Diazaxanthylumfarbstoffe gegenüber den pyroninartigen Farbstoffen mit längerem Chromophoren über das jeweils genau entgegengesetzte Verhalten der HOMO und LUMO Orbitale zu erklären.

	klassischer Farbstoff					verkürzter Farbstoff				
X	CH	CH	CH	N	CCN	CPh	CH	CH	N	CCN
Y	CH	NCH ₃	O	O	O	CH	N	O	O	N
Poten- tialtröge im LUMO										
Poten- tialtröge im HOMO										
λ_{exp} [nm]		491 ^{b)}	550 ^{b)}	648 ^{b)}	682 ^{c)}			628		
λ_{ber} [nm]	393 ^{a)}	513 ^{d)}	560 ^{d)}	675 ^{d)}		961 ^{a)}	863*	636 ^{d)}	708*	672*

Abb. 82: Auswirkung von Substitutionen auf die Potentialtöpfe der Atome in den Antiknoten und die damit verbundene Energieänderung des HOMO-LUMO-Überganges relativ zur unsubstituierten Verbindung. ^{a)} Für das System berechnete Grundwerte ^[135]; ^{b)} Experimentelle Werte nach Kuhn und Kuhn^[135]; ^{c)} Pyronin CN (**Abb. 1**); ^{d)} berechnet mit Hilfe des Stufenpotentialmodells^[135]; * Berechnet s. Text.

5. Fluoreszenzverhalten der neuen Farbstoffe

5.1 Einleitung

Bereits in der Einleitung wurde erwähnt, daß Fluoreszenz auftritt, wenn ein Molekül unter Lichtemission vom energiereicheren S_1 -Anregungszustand in den S_0 -Grundzustand zurückfälltⁱ⁾. Fluoreszenz kann bei diesem Vorgang dann erwartet werden, wenn strahlungslose Desaktivierungsprozesse vermieden werden. Im Moleküldesign wird dieser Anforderung durch eine sehr steifes Gerüst Rechnung getragen, und es sollte erläutert werden, warum dieses Konzept überhaupt sinnvoll istⁱⁱ⁾.

Bei der Lichtabsorption erfolgt ein Sprung eines Elektrons in ein Vibrationsniveau eines höheren elektronischen des Zustandes, meistens des S_1 , der vertikaler- oder Franck-Condon-Übergang genannt wird (**Abb. 83**).

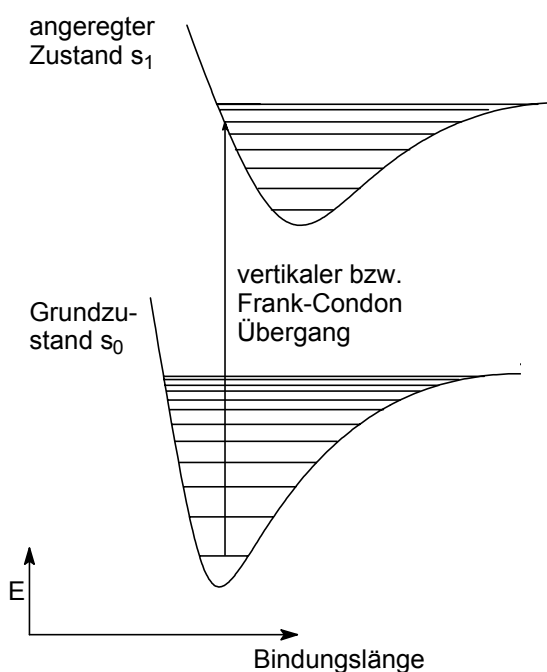


Abb. 83: Vertikaler oder Franck-Condon-Übergang eines Elektrons bei der Lichtabsorption^[139].

-
- i) Ausnahme von dieser Regel ist z.B. Azulen, wo die Fluoreszenz durch den Übergang $S_2 \rightarrow S_0$ hervorgerufen wird.
 - ii) Gelegentlich eignen sich auch wenig rigidisierte Moleküle als Fluoreszenzfarbstoff, z.B. *p*-Terphenyl. Auch durch Einschluß in Micellen kann die Fluoreszenz verbessert werden, weil eine Reaktion aus dem angeregten Zustand verhindert wird^[10, 11]. Ein starres Molekülgerüst ist daher nicht eine unerläßliche Voraussetzung für Fluoreszenz.

Die Anregungszeit beträgt ca. 10^{-15} sⁱⁱⁱ⁾ und die Anregung erfolgt so schnell, daß keine Umorientierung des Molekülgerüsts erfolgen kann. Durch Vibrationsrelaxationen erfolgt in einem Zeitraum von bis zu 10^{-12} s der Übergang des Moleküls in den energieärmsten angeregten S_1 -Zustand, dem die zentrale Bedeutung zukommt, da aus diesem Zustand als einer von vielen Desaktivierungsprozessen (**Abb. 84**) Fluoreszenz auftreten kann.

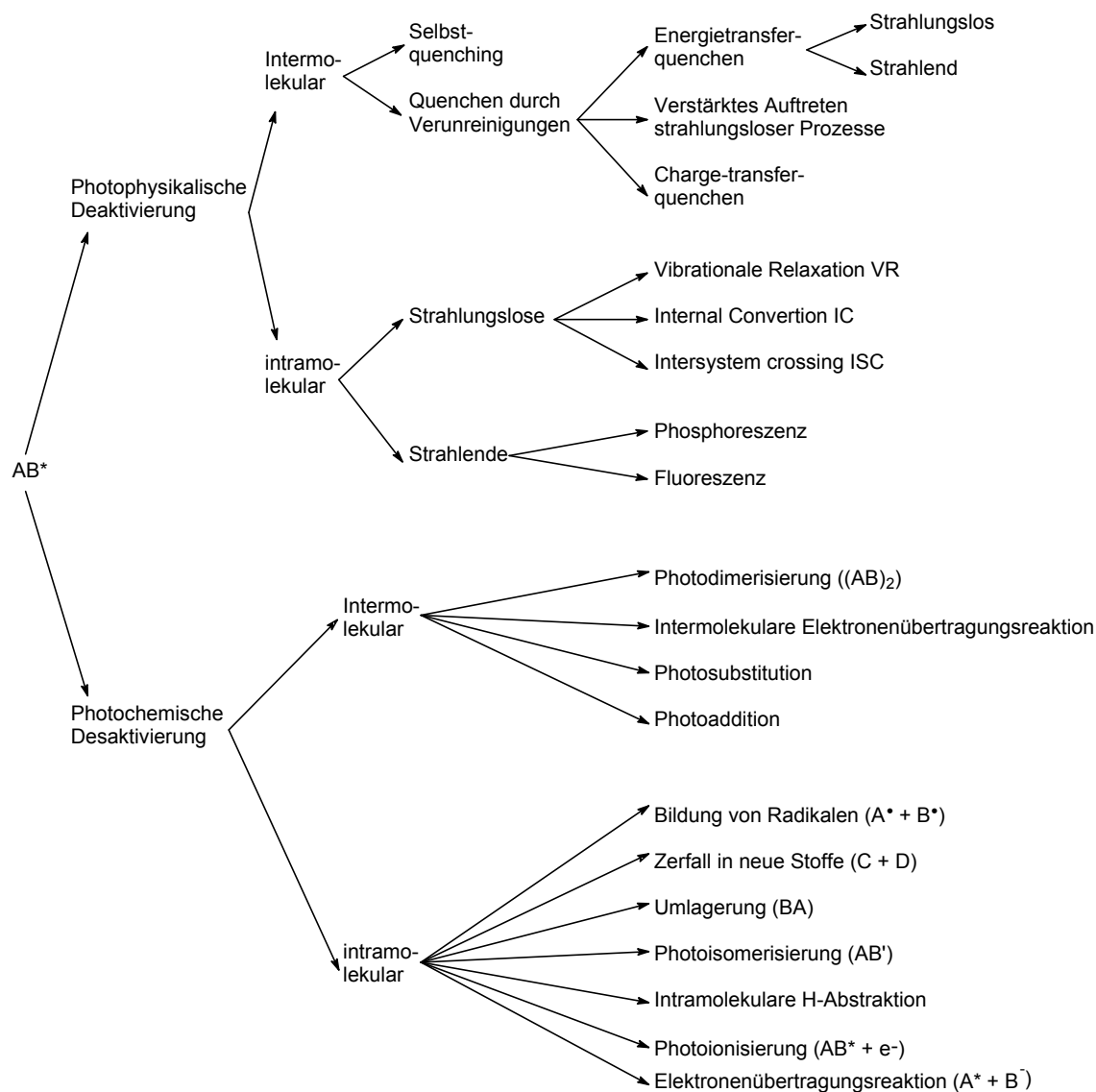


Abb. 84: Mögliche Desaktivierungsprozesse für Moleküle in einem angeregten Zustand^[12].

iii) Zustandsänderungen gehorchen dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung, und würden korrekt, aber wenig anschaulich, mit „Vorgänge pro Sekunde“ $[s^{-1}]$ statt mit Zeitdauer $[s]$ für eine vergleichbare Anzahl von Vorgängen beschrieben.

Ein gereinigter neuer Farbstoff für Fluoreszenzzwecke sollte entsprechend grundsätzlich einen intramolekular stabilen S_1 -Zustand besitzen, der am besten keinerlei Wechselwirkung mit dem umgebenden Medium (in der Regel das Lösungsmittel) aufweist, damit tatsächlich nur die intramolekularen Zustandsänderungen, die im Jablonski-Diagramm (Abb. 85) dargestellten Prozesse relevant sind.

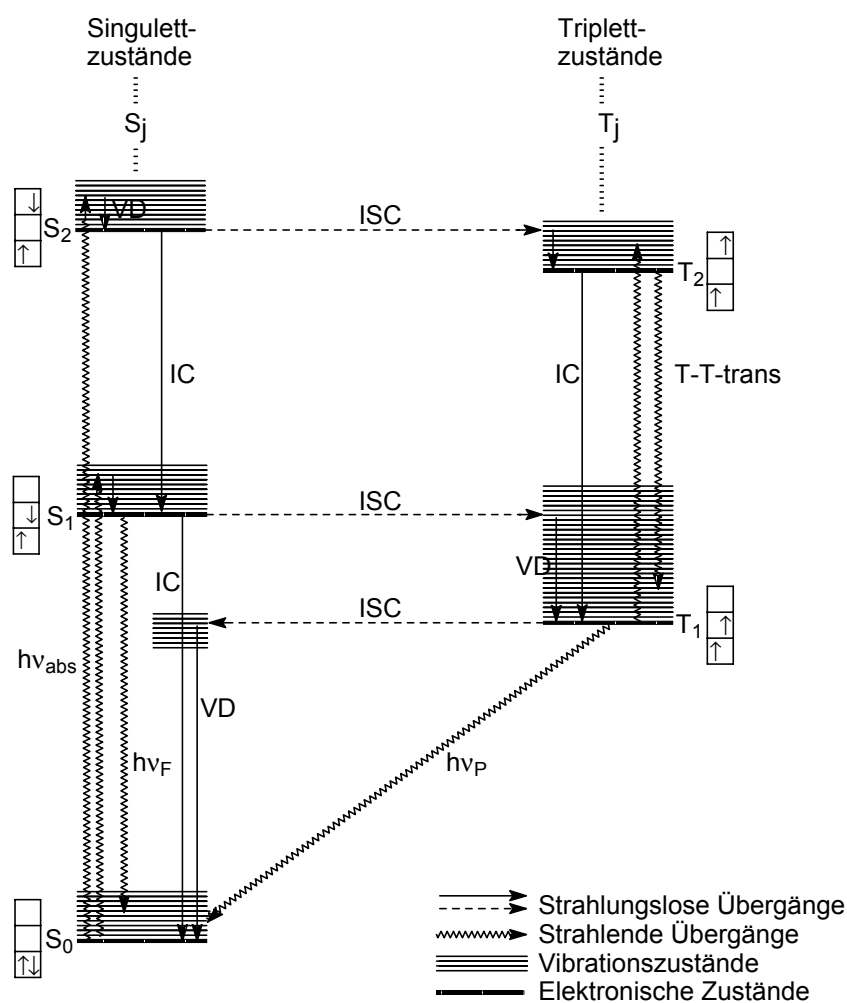


Abb. 85: Jablonski-Diagramm^[118]. ($h\nu_F$: Fluoreszenz; $h\nu_P$: Phosphoreszenz; IC: Internal Conversion; ISC: Intersystem-Crossing; VD: Vibrational Relaxation)

Abb. 85 zeigt die möglichen Wege der Rückkehr des Moleküls in den S_0 -Grundzustand, ohne daß eine chemische Veränderung stattfindet. Die Fluoreszenz (10^{-9} - 10^{-6} s) steht in direkter Konkurrenz zu der schnelleren strahlungslosen Desaktivierung durch innere Umwandlung (IC; 10^{-11} s) und zu der Umwandlung in den T_1 -Triplett-Zustand durch Spinumkehr. Die Spinumkehr ist langsamer (10^{-5} - 10 s) als die Fluoreszenz und kann daher zunächst außer acht gelassen werden.

Entscheidend für das Moleküldesign ist, daß die Rigidisierung eines Moleküls die Stabilisierung des S_1 -Zustandes bewirkt, weil die Desaktivierung durch die Anregung intramolekularer Bewegungen unwahrscheinlich ist. Weil eine sehr große Ähnlichkeit der Strukturen des Moleküls in S_0 und S_1 vorausgesetzt werden kann, wird diese Betrachtung in der Regel am Molekül im Grundzustand durchgeführt. Da das Xanthyliumsystem praktisch planar ist, wie durch Röntgenstrukturanalysen^[19] von **3** und **4** gezeigt werden konnte, ist eine Desaktivierung über Deformationsschwingungen ebenso unwahrscheinlich wie über Valenzschwingungen. Zum Vergleich kann hier auch das strukturähnliche Rosamin (s.S. 2) herangezogen werden, bei denen die gleichen Schwingungen ebenfalls nicht zu einer signifikanten Desaktivierung führen. Zu betrachten bleibt daher die Anregung von Rotationen als Desaktivierungsprozeß (Abb. 86).



Abb 86: Rotationsfähige Gruppen (außer H) an Diazaxanthylumfarbstoffen.

Die Phenylrotation als Desaktivierungsprozeß ist bekannt^[140] und führte letztlich zur Ablösung der Rosamine durch die besser fluoreszierenden Rhodamine, bei denen der Phenylring durch eine *ortho*-ständige Carboxylgruppe fixiert ist. Den gleichen Effekt sollten die Methylgruppen an **1** haben, so daß auch dieser Desaktivierungsweg bedeutungslos sein dürfte.

Auch die Methylgruppenrotation ist kein signifikanter Desaktivierungsweg, wie anhand des Rhodaminbeispiels in Abb. 87 ersichtlich ist. Es sind jeweils frei drehbare Alkylgruppen an den Chromophoren gebunden. Die geringfügige Änderung der Fluoreszenzquantenausbeuten als Indiz für die S_1 -Desaktivierung ist jedoch nicht auf diese σ -Gruppen, sondern auf die Behinderung der Rotation um die *N*-Xanthen- π -Bindung zurückzuführen.

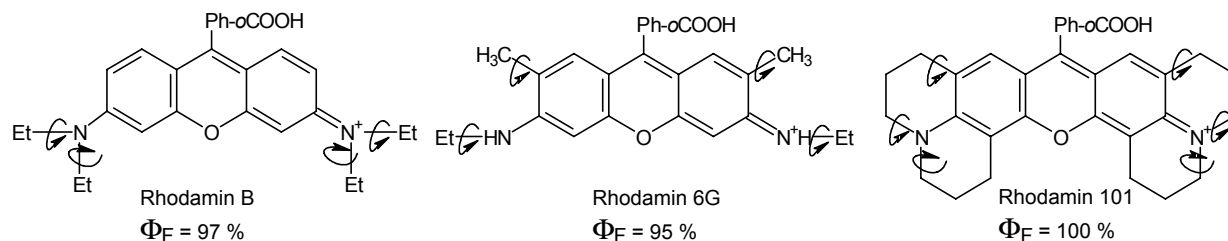


Abb. 87: Einfluß von σ -gebundenen Alkylgruppen auf die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F .

Sofern keine photochemische Desaktivierung erfolgt, intermolekulare Prozesse eine untergeordnete Rolle spielen, das Selbstquenching durch eine entsprechend geringe Konzentration unterdrückt werden kann – beides ist aufgrund der Strukturähnlichkeit mit den Rhodaminen zu erwarten – und es gelingt, den Farbstoff ausreichend rein darzustellen, sollte die Fluoreszenzquantenausbeute aufgrund des optimierten Designs des neuen Farbstoffes **1** sehr groß sein. Weiterhin gibt es eine große Wahrscheinlichkeit, daß der Farbstoff durch geeignetes Pumplicht quantitativ in den stabilisierten S_1 -Zustand überführbar ist, und die stimulierte Fluoreszenz möglich ist, der neue Farbstoff **1** sich somit als Laserfarbstoff eignet. Für die Farbstoffe **2** und **168** gelten im Prinzip die gleichen Aussagen wie für **1**, allerdings ist bekannt, daß Schwefelatom bereits Schweratomeffekte aufweisen können, d.h. fähig sind, über die leichter polarisierbare äußere Elektronenhülle Energie vom Chromophor aufzunehmen, und somit eine Desaktivierung zu bewirken. Daher ist bei diesen Verbindungen eine ebenso hohe Fluoreszenzquantenausbeute wie beim sauerstoffverbrückten Farbstoff nicht zu erwarten.

5.2 Fluoreszenzexperimente und Ergebnisse

Folgende bereits in der Vergangenheit^[15] an den Diazaxanthyliumsalzen **3** und **4** durchgeführten Fluoreszenzexperimente werden hier zwecks besserer Übersicht in ihren relevanten Teilen aufgeführt:

- 1) Aufnahme der Fluoreszenzspektren der Farbsalze (**Abb. 88**).
- 2) Temperaturabhängiges Fluoreszenzspektrum der Verbindung **4** (**Abb. 89**).
- 3) Bestimmung der absoluten Fluoreszenzquantenausbeuten (**Abb. 90**).

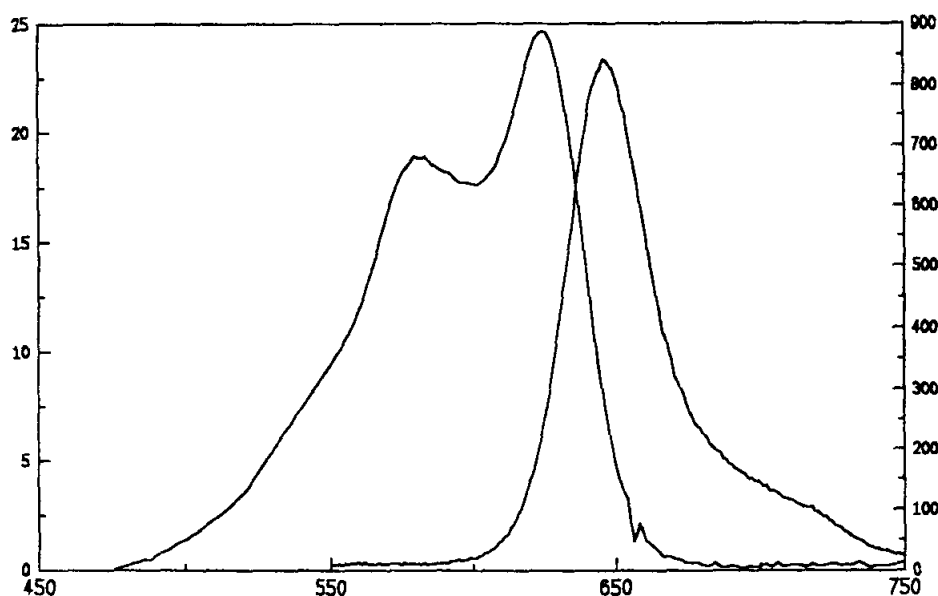


Abb. 88: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum (rechts bzw. links) von **4** (Anion: BF_4^-) 1.3×10^{-5} M in CH_2Cl_2 mit einer Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{ex}} = 390$ nm. Darstellung: $\epsilon \times 10^{-3}$ [$\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$] über λ [nm]. Der Stokes-Shift berechnet sich aus der Differenz der Maxima beider Kurven.

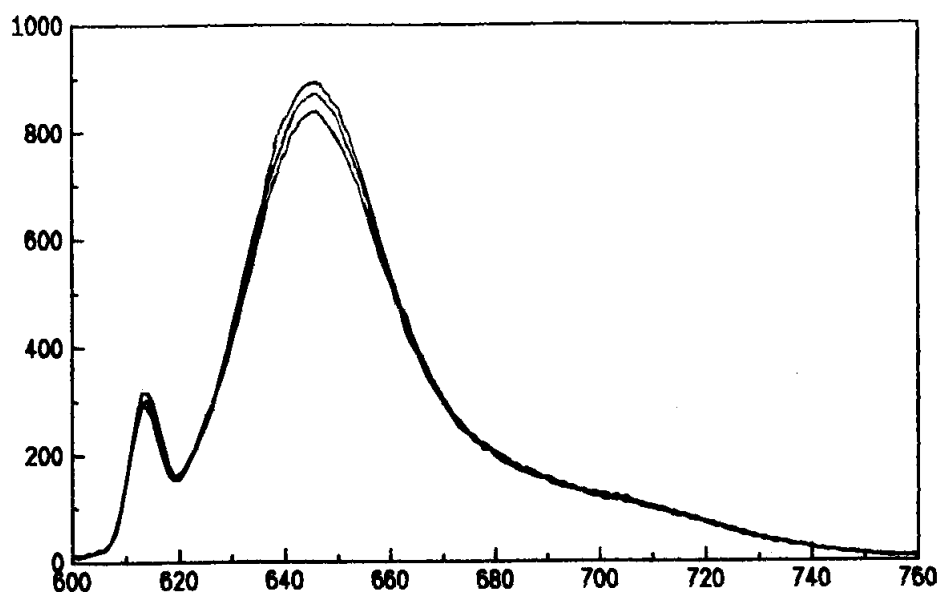


Abb. 89: Temperaturabhängiges Fluoreszenzspektrum der Verbindung **4** (Anion BF_4^-) in CH_2Cl_2 $1.23 \times 10^{-5} \text{ M}$ bei 15 °C (obere Kurve), 25 °C und 35 °C (untere Kurve). Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{ex}} = 610 \text{ nm}$; Darstellung: relative Fluoreszenzintensität über λ [nm].

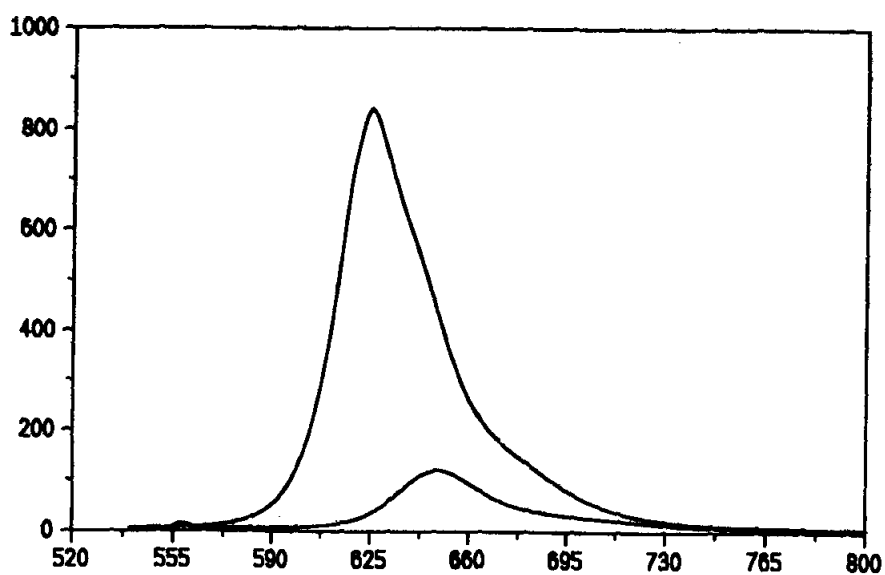


Abb. 90: Bestimmung der absoluten Fluoreszenzquantenausbeute von **3** (Anion BPh_4^- ; untere Kurve) in Aceton gegen Cresylviolett (obere Kurve). Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{ex}} = 556 \text{ nm}$; Darstellung: relative Fluoreszenzintensität über λ [nm]. Die absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{F} erhält man aus der Integration der Fläche unter der Kurve (Cresylviolett: $\Phi_{\text{F}} = 0.56^{[14]}$).

Das weitgehend temperaturunabhängige Fluoreszenzmaximum der Diazaxanthylumfarbstoffe liegt bei etwa 650 nm. Die Fluoreszenzquantenausbeute der Verbindungen mit freidrehbarem Phenylsubstituenten beträgt lediglich ca. 12 %.

Von den drei neuen rigidisierten Farbstoffen wurden lediglich an zweien, nämlich **1** und **168**, Fluoreszenzmessungen in Ethanol vorgenommen. Als Eichsubstanz zur Bestimmung der Quantenausbeute diente dabei Rhodamin B ($\Phi_F = 97\%$ ^[141]; **Abb. 91**).

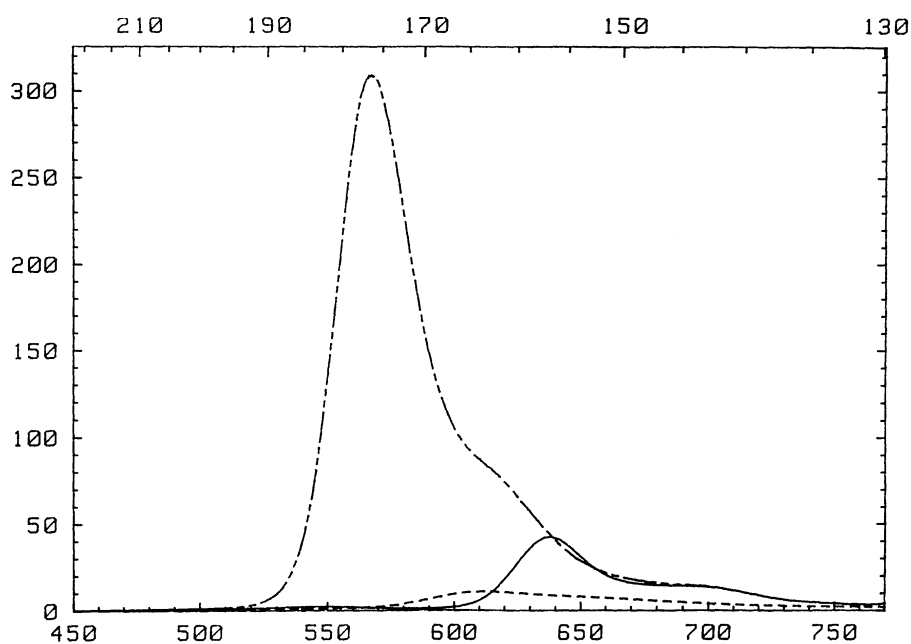


Abb. 91: Fluoreszenzquantenausbeute von **168** (Anion : I^- ; 2.90×10^{-6} M; untere Kurve) und **1** (Anion BF_4^- ; 4.60×10^{-6} M; mittlere Kurve) gegen Rhodamin B (Anion : Cl^- ; 1.61×10^{-6} M; obere Kurve) in Ethanol bei 20 °C. λ_{ex} (**168**) = 390 nm, λ_{ex} (**1**) = 450 nm, λ_{ex} (Rhodamin B) = 370 nm; Darstellung: relative Fluoreszenzintensität über λ [nm].

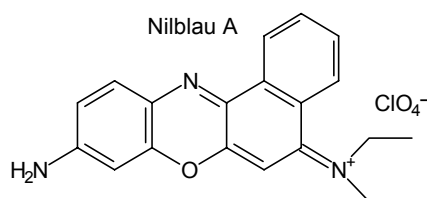
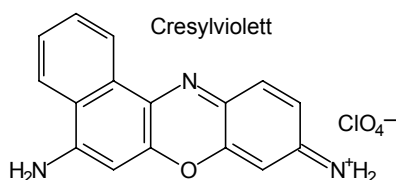
5.3 Ergebnisse der Fluoreszenzmessungen

Der neue Farbstoff **1** erfüllt mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von nur 13 % nicht die an ihn gestellten Erwartungen. Der schwefelhaltige Farbstoff **168** ist mit einer Quantenausbeute von lediglich 6 % als Fluoreszenzfarbstoff ebenfalls uninteressant. Eine Messung am neuen Farbstoff **2** wurde aufgrund dieser Ergebnisse als sinnlos erachtet. Die wichtigsten Ergebnisse der Fluoreszenz- und UV/Vis-Messungen an den chromophorenverkürzten Farbstoffen sind in **Tab. 4** zusammengefaßt.

Tab. 4: Fluoreszenz- und längstwellige UV/Vis-Absorptionsmaxima sowie Fluoreszenzquantenausbeuten der chromophorverkürzten Farbstoffe.

Farbstoff	Anion	Lösungsmittel	$\lambda_{\text{Abs Max}}$ [nm]	$\lambda_{\text{Flu Max}}$ [nm]	Stokes-Shift* [nm]	Φ_{F} [%]
3	BF_4^-	CH_2Cl_2	630	654	24	14 ^[a]
3	BPh_4^-	Aceton	619	648	29	10 ^[b]
3	BPh_4^-	CH_2Cl_2	624	—	—	—
4	BF_4^-	CH_2Cl_2	624	646	22	—
4	BF_4^-	Aceton	614	645	31	12 ^[b]
4	BPh_4^-	CH_2Cl_2	624	650	26	—
1	BF_4^-	Ethanol	618	639	21	13 ^[c]
2	BF_4^-	Methanol	608	—	—	—
168	I^-	Ethanol	510	614	104	6 ^[c]

gemessen gegen ^[a] Nilblau, $\Phi_{\text{F}} = 60\%$; ^[b] Cresylviolett, $\Phi_{\text{F}} = 56\%$; ^[c] Rhodamin B, $\Phi_{\text{F}} = 97\%$.
 * Der Stokes-Shift von Rhodaminen liegt bei ca. 25 - 30 nm.



5.4 Interpretation der Ergebnisse

Obwohl die Phenylgruppe bei dem neuen Design des Diazaxanthylumfarbstoffes durch die *ortho*-Methylgruppen fixiert wurde, und durch die sterische Abschirmung der elektronenreichen 9-Position des Farbstoffes eine chemische Stabilisierung erreicht wurde – es ist bezeichnend, daß eine analysenreine Probe des Farbsalzes durch einfaches Stehenlassen einer methanolischen Lösung an der Luft erhalten wurde – konnte die Fluoreszenzfähigkeit gegenüber den sauerstoffempfindlichen Vorgängern **3** und **4** mit frei drehbarer Phenylgruppe nicht signifikant verbessert werden.

Es stellt sich zwangsläufig die Frage, warum das neue Konzept nicht zu einem Erfolg führt, wobei die schwefelhaltigen Verbindungen ausgeklammert werden sollen, da hier wegen der leichteren Desaktivierbarkeit über die besser polarisierbaren Elektronenhüllen des Schwefels ohnehin generell schlechtere Ergebnisse zu erwarten sind.

Da die Ausführungen über die $S_1 \rightarrow S_0$ über die internal Conversion nach wie vor Gültigkeit haben, sind noch zwei andere grundsätzliche Desaktivierungskanäle denkbar:

- 1) Es erfolgt eine chemische Reaktion aus dem S_1 -Zustand heraus.
- 2) Es erfolgt vom S_1 ein ISC Übergang in den T_1 -Zustand.

Für den ersten Fall gibt es keine Hinweise. Zwar wurden die Farbstoffproben nicht auf photochemische Zersetzung oder Zersetzungsprodukte untersucht, wenn man von der Sauerstoffempfindlichkeit der Verbindungen **3** und **4** absieht, der durch geeignete Verfahren bei der Behandlung der Proben (konsequenter Sauerstoffausschluß) begegnet wurde. Es besteht aber auch wenig Grund dazu, weil die untersuchten Verbindungen aufgrund ihrer Molekülgestalt, die im übrigen den Rhodaminen und anderen bewährten Triarylmethanfluoreszenzfarbstoffen ähneln, kaum Anlaß zu der Vermutung geben, sie seien photochemisch instabil. Auch die zeitabhängige Fluoreszenzmessung des Farbstoffes **4** (Abb. 92) läßt den Schluß einer photochemischen Instabilität nicht zu.

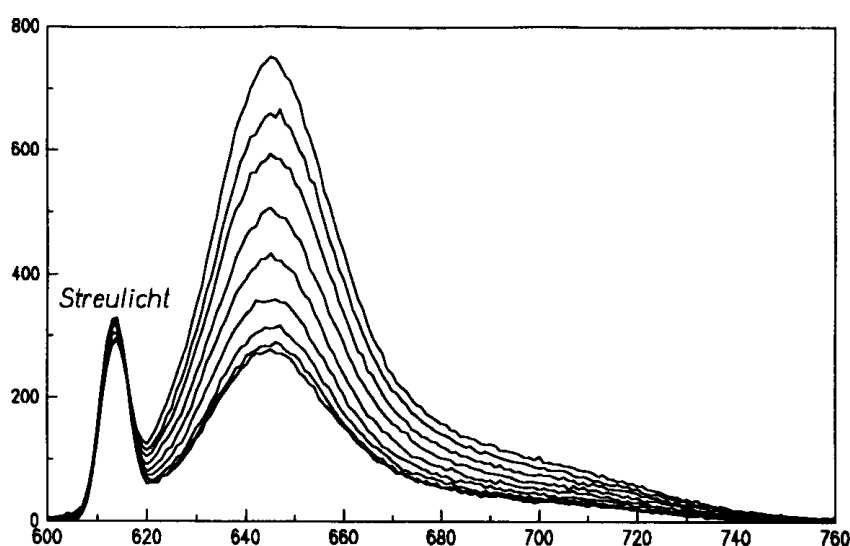


Abb. 92: Fluoreszenzspektrum von **4** (Anion BF_4^-), 1.23×10^{-5} M in CH_2Cl_2 bei 5 °C im Abstand von je 5 min. $\lambda_{\text{ex}} = 610$ nm. Auftrag: relative Fluoreszenzintensität über λ [nm]^[15].

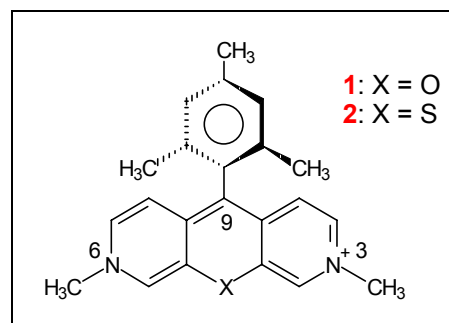
Die Fluoreszenz nimmt zwar ab, wie man das bei einer photochemischen Instabilität erwarten sollte, allerdings verlangsamt sich die Abnahme, was auf eine Gleichgewichtsreaktion hinweist. Dieses Verhalten läßt sich zwanglos mit der Beobachtung erklären, daß beim Abkühlen der Lösung auf 5 °C Farbstoff ausfällt. Die Fluoreszenzabnahme wird entsprechend auf die Konzentrationsverringerung infolge von Aggregation durch Übersättigung zurückgeführt.

Als letzte Desaktivierungsmöglichkeit des S_1 bleibt somit der Weg über den T_1 -Zustand. Die Umwandlung $S_1 \rightarrow T_1$ wurde wegen ihrer Dauer ($S_1 \rightarrow S_0$ über IC = 10^{-11} s; $S_1 \rightarrow S_0$ über $h\nu_F$ = 10^{-9} - 10^{-6} s; $S_1 \rightarrow T_1$ über ISC = 10^{-5} - 10 s) bzw. ihrer geringen Wahrscheinlichkeit bisher außer acht gelassen. Bei bestimmten Verbindungen, zu denen polycyclische Aromaten gehören, kann sich die Dauer des ISC jedoch auf bis zu 10^{-9} s verkürzen^[38]. Bei einer gleichzeitigen Lebensdauer des S_1 von 10^{-8} - 10^{-7} s und fehlender Möglichkeit über den IC zu desaktivieren, bedeutet das, daß eine Konkurrenz zwischen Fluoreszenz und ISC in den Vordergrund tritt. Im Fall der 2,7-Diazaxanthylumsalze ist sehr wahrscheinlich die Spinkkehr der schnellere d.h. der statistisch häufiger auftretende Vorgang. Die zum Beweis dieser These notwendigen Untersuchungen der Desaktivierungswege des T_1 -Zustandes, (Triplett-Triplett-Anregungsspektren und Phosphoreszenzspektren) konnten in Ermangelung der notwendigen Meßtechnik allerdings nicht durchgeführt werden.

Insgesamt wird man sich aber vermutlich mit der Tatsache abfinden müssen, daß die Fluoreszenzquantenausbeute der 2,7-Diazaxanthylumfarbstoffe zu gering ist und bleiben wird, um als Fluoreszenz- oder gar Laserfarbstoff effektiv einsetzbar zu sein, was allerdings ihre Nutzung für spezielle Anwendungen nicht ausschließt. Hier ist für den sauerstoffstabilen Farbstoff **1** insbesondere die mögliche Verwendbarkeit in der photodynamischen Therapie zu nennen.

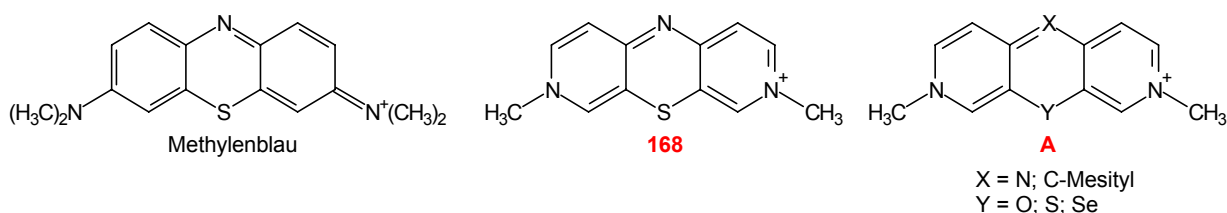
6. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Darstellung der blauen Farbsalze **1** und **2**, bei denen der Chromophor gegenüber klassischen Farbstoffen mit Pyroningerüst (z. B. Rhodamine) um zwei Methingruppen verkürzt ist. Der außerordentlich voluminöse Mesitylsubstituent an den neuen Farbstoffen dient dazu, die elektronenreiche, sauerstoffempfindliche 9-Position der beiden Verbindungen sterisch abzuschirmen und

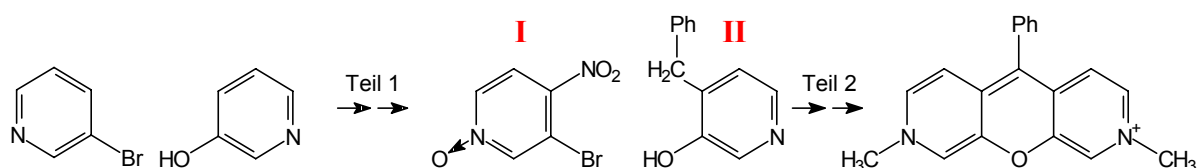


Wechselwirkungen mit dem Chromophor zu verhindern, indem der Phenylsubstituent orthogonal zur Chromophorebene fixiert wird. Durch das verbesserte Moleküldesign gegenüber den beiden bisher synthetisierten Vertretern der 3,6-Diazaxanthylumfarbstoffe ohne *ortho*-substituierter Phenyleinheit in 9-Position wird von **1** eine höhere Fluoreszenzquantenausbeute erwartet. Von Verbindung **2** werden Erkenntnisse über die Eigenschaften dieser neuen 3,6-Diazathioxanthylumfarbstoffe mit bisher unbekanntem heterocyclischen Grundgerüst in Bezug auf ihre technische Verwendbarkeit erwartet.

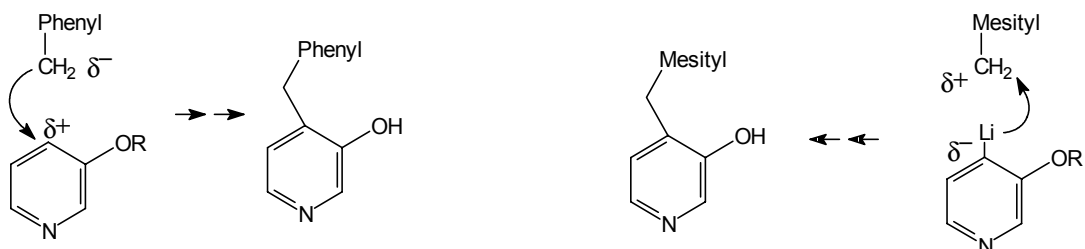
Daneben konnten weitere Aufgaben gelöst bzw. bearbeitet werden: die Herstellung und Charakterisierung des "chromophorverkürzten Methyleneblaus" **168** sowie die Suche nach synthetischen Zugängen zu weiteren, bislang unbekannten, chromophorverkürzten Farbstoffen des Typs **A**, von deren heterocyclischen Stammverbindungen nur das 3,6-Diazaphenazin (X, Y = N) bekannt ist.



Im Falle der zweiteiligen Synthese der bekannten Diazaxanthylumfarbstoffe gelang es nicht, beim Bausteins **II** die Herstellung des Phenylderivates mit zufriedenstellenden Ausbeuten auf die entsprechende Mesitylverbindung zu übertragen.



Der Grund dafür ist die schlechte Herstellbarkeit einer negativ polarisierten Trimethylbenzylverbindung in ausreichenden Mengen, die mit dem positiv polarisierten Pyridinderivat zur Umsetzung gebracht werden muß. Durch Umpolung der Reaktanden konnte die gewünschte C,C-Verknüpfung erzwungen werden. Es gelang, schwächer basische Lithiopyridine in zunächst geringen Ausbeuten mit Trimethylbenzylchlorid in gewünschter Weise zu kuppeln.

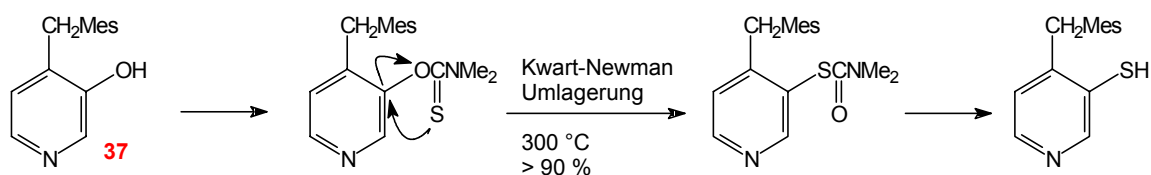


Den Durchbruch in der Synthese des Bausteins **II** brachte aber erst die Verwendung von Trimethylbenzylbromid, das – wie in dieser Arbeit erstmals gezeigt wurde – auch gegenüber sehr stark basischen Nucleophilen überwiegend unter Substitution reagiert. In einem weiterführenden Versuch konnte gezeigt werden, daß dieses Reaktionsschema prinzipiell geeignet ist, bei der Darstellung von Makromolekülen Verzweigungen und Knoten einzuführen, wenn mehrfach brommethylensubstituierte Mesitylene verwendet werden, weil jede Bromsubstitution durch einen Kohlenstoffrest die nachfolgende Substitution beschleunigt.

Die Anwendung der Kupplungsreaktion in verschiedenen Synthesekonzepten, die ausbeutebezogen ausgewählt und ansatzweise optimiert wurden, machte schließlich **1** in 10 Reaktionsschritten aus den preiswerten Grundchemikalien Mesitylen, 3-Hydroxypyridin und 3-Brompyridin ohne chromatographische Trennung mit einer Gesamtausbeute von 27 % (auf 3-Hydroxypyridin bezogen) zugänglich, was gegenüber der herkömmlichen Synthese mit 3 bzw. 4 chromatographischen Trennungen einer Steigerung von 300 bzw. 900 % entspricht und für einen kommerziellen Einsatz realistisch erscheinen läßt. Allerdings erfüllt der blaue Farbstoff **1**, obwohl das Konzept der sterischen Abschirmung und Fixierung aufgegangen ist, mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von nur 13 % nicht die Erwartungen. Hier liegt offensichtlich ein substanzklassenspezifisches Problem vor. In Ermangelung der notwendigen Meßmöglichkeiten konnte nicht mit Sicherheit geklärt werden, ob die Desaktivierung tatsächlich über den Triplettzustand erfolgt und wenn ja in welcher Form.

Aus den gleichen Grundchemikalien läßt sich **2** in einer Gesamtausbeute von 13 % in 12 Reaktionsschritten herstellen, wobei sich von mehreren untersuchten Syntheseverarianten die über **37**

als die effizienteste erwiesen hat. Von entscheidender Bedeutung in der Sequenz war die unverdientermaßen wenig bekannte Kwart-Newman Umlagerung.

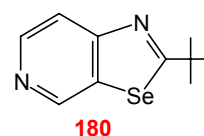


Die beeindruckende Leistungsfähigkeit dieser Reaktion mit Ausbeuten bis zu 100 % ermöglichte machte letztlich erst die Darstellung von **2**.

Die Farbstoffeigenschaften von sowohl **2** als auch dem roten Farbsalz **168**, das sich in einer bekannten Synthesesequenz mit einer Gesamtausbeute von nur 4 % über fünf Schritte gewinnen ließ, stehen in keinem Verhältnis zu dem Syntheseaufwand, weil die Absorptionsbanden sehr breit sind (ca. 200 nm) und nur kleine Extinktionskoeffizienten ($\epsilon = 16000$ für **2** bzw. 11000 für **168**) aufweisen. Die geringe Fluoreszenzquantenausbeute von **168** ($\Phi_F = 6\%$) deutet darauf hin, daß auch die chromophorverkürzten Farbstoffe mit Stickstoffatom in 9-Position zumindest als Fluoreszenzfarbstoffe ungeeignet sind.

Versuche, Verbindungen des Typs **A** mit X = C-Mesityl und Y = N-Alkyl und Selen auf ähnlichen Wegen zu erhalten wie **1**, mißlingen. Der Grund liegt weniger an der prinzipiellen Unmöglichkeit als vielmehr an der äußerst geringen Ergiebigkeit einzelner Syntheseschritte. Enttäuschend verlief auch die vielversprechende Synthese des Farbsalzes mit 3,6-Diazaphenazingerüst (X; Y = N). Es gelang zwar, trotz Unstimmigkeiten in der Originalvorschrift, den Heterocyclus herzustellen. Wegen seiner Unlöslichkeit in nicht-protonierenden Solventien ließ sich eine Methylierung aber nicht durchführen.

Die Versuche zur Synthese von weiteren Verbindungen des Typ **A** mit X = N und Y = O; S; Se wurden wegen der geringen Aussicht, brauchbare Fluoreszenzfarbstoffe zu erhalten, vorzeitig abgebrochen. Dennoch wurde ein sehr vielversprechender Zugang zu Verbindungen dieser Art gefunden. Laut Massenspektrum ist auf diesem allgemeinen Syntheseweges die Verbindung **169** (Typ A; X = N; Y = Se) erhältlich. Als Nebenprodukt dieser Untersuchung wurde erstmals ein Zugang zu Verbindungen mit dem heterocyclischen Stammsystem von **180** erhalten, und der synthetische Zugang zu der entsprechenden Schwefelverbindung verbessert.



Synthetische Notwendigkeiten bedingten einen kurzen Exkurs auf Nitrofarbstoffe auf der Basis des 4,4'-Dipyridylamins. Einige neue Vertreter dieser Farbstoffgruppe konnten gewonnen werden. Außerdem gelang es in dieser Arbeit zu zeigen, daß durch *N*-Methylierung eine Konkurrenz zwischen Nitrofarbstoffen und "Diarylammin-Farbstoffen" hervorgerufen werden kann. Als wohl echtes Kuriosum dieser Arbeit ist die Synthese des Tri-(1-methylpyridinium-4-yl)-amins **212** (S.78) zu werten, bei dem es sich offensichtlich um den bisher einzigen chromophorverkürzten Vertreter der Klasse der "Triarylammin-Farbstoffe" handelt.

7. Experimenteller Teil

7.1 Arbeitsmittel und Geräte

Für die Dünnschichtchromatographie (DC) wurden mit 0.25 mm Kieselgelschicht mit Fluoreszenzindikator beschichtete Plastikfolien "Polygram[®] SIL G/UV₂₅₄" (Art.-Nr.: 805021 der Fa. Macherey-Nagel & CO., Düren) verwendet.

Für die Dickschichtchromatographie wurde eine ca. 1.5 mm dicke auf eine Glasplatte (200 × 1000 mm) aufgetragene, anschließend getrocknete und durch 24-stündiges Erhitzen auf 120 °C aktivierte, wäßrige Suspension von Kieselgel "60 PF_{254/366}" verwendet. Die Substanzgemische wurden jeweils bandenartig als konzentrierte Lösungen in einem geeigneten Lösungsmittel (z.B. CH₂Cl₂) aufgetragen, in den angegebenen Laufmitteln entwickelt und mit geeigneten Lösungsmitteln (z.B. CHCl₃/MeOH 9:1) extrahiert.

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel "60" (63 - 200 µm, Best.-Nr. 7734, Fa. Merck, Darmstadt) in 50 - 100-facher Gewichtsmenge des aufzutrennenden Rohproduktes verwendet.

Die Schmelzpunkte wurden auf einem "Kofler-Mikroheiztisch" der Fa. Reichert, Wien bestimmt und sind nicht korrigiert.

Die Elementaranalysen wurden an den Instituten für Pharmazeutische Chemie und für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig oder bei der Fa. Ilse Beetz, Mikroanalytisches Laboratorium, Kronach, gemessen.

Die IR-Spektren wurden mit einem "Nicolet 320 FT-IR"-Spektrometer der Fa. Nicolet, Offenbach, aufgenommen. Die Bandenintensität wird folgendermaßen beschrieben: w = weak; m = medium; s = strong; vs = very strong. Bei der Wiedergabe der Daten wurde der Schwerpunkt auf die vollständige Darstellung des Meßdatensatzes gelegt. Aufgenommen sind daher alle beobachteten Banden. Auf eine Zuordnung der Banden wurde bis auf wenige Ausnahmen verzichtet.

Die UV/Vis-Spektren wurden auf einem "HP 8452 A"-Diode-Array-Spektrometer der Fa. Hewlett-Packard in den jeweils angegebenen Uvasol[®] Lösungsmitteln der Fa. Merck, Darmstadt, aufgenommen. Bei der Wiedergabe der Daten wurde der Schwerpunkt auf die vollständige Darstellung des Meßdatensatzes gelegt. Der Leser sollte sich daher im klaren sein, daß die kurzwelligen Absorptionsmaxima (< 200 nm in CH₃CN und < 210 nm in MeOH) kritisch zu bewerten sind, weil an der Grenze der UV-Durchlässigkeit der nicht entgasten Lösungsmittels gearbeitet wurde.

Die Massenspektren wurden auf einem "Finnigan MAT 8430"-Massenspektrometer aufgenommen. Als Ionisationsmethoden dienten EI (Electron-Impact, 70 eV) oder FAB (Fast-Atom-Bombardement mit 3-Nitrobenzylalkohol, NBA, oder Glycerin, *G*, als Matrixsubstanz).

Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren wurden auf einem AM-400 (^1H -NMR: 400.136 MHz; ^{13}C -NMR: 100.614 MHz) oder auf einem AC-200 (^1H -NMR: 200.132 MHz "200 MHz"; ^{13}C -NMR: 50.323 MHz "50 MHz") gemessen, die ^{19}F -NMR-Spektren auf einem AC200F (188.31 MHz), alle Geräte von der Fa. Bruker, Rheinstetten. Soweit nicht anders angegeben, wurden die in ppm angegebenen Verschiebungen (δ) bei ^1H -NMR-Messungen bezogen auf Tetramethylsilan (TMS, $\delta = 0.0$ ppm) als internen Standard bei Messungen in CDCl_3 oder auf die Restprotonensignale der deuterierten Lösungsmittel ($[\text{D}_4]\text{MeOH}$: $\delta = 3.31$ ppm; $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ (2.50); $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ (2.05); CD_3NO_2 (4.33); D_2O (4.80)). Die in ppm angegebenen chemischen Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Spektren sind bezogen auf die mittleren Signale der deuterierten Lösungsmittel (CDCl_3 : $\delta = 77.05$ ppm; ($[\text{D}_4]\text{MeOD}$ (49.0); $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ (39.5); $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ (29.8); CD_3NO_2 (62.8) bzw. bei D_2O auf Dioxan_{virt.int.}(67.4)). Die in ppm angegebenen chemischen Verschiebungen der ^{19}F -NMR-Spektren sind auf CFCl_3 ($\delta = 0.0$ ppm) bezogen. Folgende Abkürzungen für die Multiplizitäten wurden verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet, q = Quartett, m = Multiplett. Die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte breitbandenkoppelt, die Spinmultiplizitäten wurden mit der DEPT-135°-Technik (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) bestimmt. Die durch Fluor hervorgerufene Multiplizität von Kohlenstoffsignalen wurde entsprechend bei den Fluorverbindungen nicht berücksichtigt. Alle Kopplungskonstanten (1J , 2J ,...) über eine, zwei oder mehr Bindungen sind in Hertz (Hz) angegeben. Zur besseren Zuordnung wurden von den Verbindungen **1**, **2**, **48**, **55**, **74**, **90**, **92**, **93**, **136**, **140**, **155**, **168**, **176**, **181**, **180**, **184**, **196**, **197**, **215**, **217**, **220**, **221**, **225**, **226**, **227** und **228** CH-Korrelationspektren und den Verbindungen **1**, **2**, **48**, **55**, **74**, **92**, **93**, **136**, **140**, **155**, **176**, **180**, **181**, **184**, **196**, **197**, **215**, **217**, **220**, **226**, **227** COLOC-Spektren (Correlation via Longrange Coupling) aufgenommen.

Als Besonderheiten bei den NMR-Messungen wurden bei den Pyridinverbindungen **37** (OH), **41** (OH), **66** (SH), **68** (SeH), **92** (OH), **134** (SH), **179** (SeH), **220** (NH) und **222** (NH bzw. HI) sowie bei allen Hydrochloriden im ^1H -NMR-Spektrum keine Signale der sauren Protonen erhalten. Bei der Verbindung **185** konnten die Protonen der Aminogruppe und des formalen Hydrochlorides nicht eindeutig identifiziert werden, weil sie mit dem Wassersignal des deuterierten Lösungsmittels $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ -zusammenfallen. Bei den 4-Nitro-pyridin-1-oxiden **24**, **26**, **97**, **98**, **227** und der

4-Nitropyridinverbindung **203** wurde infolge der langen Relaxationszeiten an dem ^{14}N -Kern im ^{13}C -NMR-Spektrum kein Signal von den nitrosubstituierten Kohlenstoffatomen beobachtet.

Zur Interpretation der Stoffdaten wurde einschlägige Literatur^[142, 143, 144, 145, 146] herangezogen.

Die Benennung und Numerierung der beschriebenen Verbindungen folgt nicht der IUPAC-Nomenklatur, sondern beruht auf den üblicherweise in der Literatur (s. Literaturverzeichnis) verwendeten Namen und Numerierungen.

Lösungsmittel: Soweit notwendig wurden getrocknete Lösungsmittel eingesetzt, auch wenn dieses im folgenden, nicht ausdrücklich erwähnt wird. CHCl_3 , CH_2Cl_2 , TMP, TMEDA, Diisopropylamin, Triethylamin, Pyridin, Hexan, Pentan und DMF wurden mit CaH₂ und CH_3CN mit P_4O_{10} getrocknet und nach Destillation über Molsieb gelagert. Et_2O wurde mit Natrium/Benzophenon und THF mit Kalium getrocknet, beide Lösungsmittel wurden vor Gebrauch frisch vom Trockenmittel abdestilliert. Kommerzielles Nitromethan wurde mit CaCl_2 getrocknet und destilliert.

Bei allen Reaktionen mit metallorganischen Zwischenstufen wurde in einer bei 120 °C getrockneten unter Schlenk-Bedingungen (Schutzgas: N_2) betriebenen Apparatur gearbeitet. Als Kühlmittel wurde ggf. MeOH oder Et_2O mit flüssigem Stickstoff verwendet. Die Temperaturmessung erfolgte in allen Fällen mittels Innenthermometer. Die Konzentration der Butyllithium-Lösungen (Fa. Chemetall, Langelsheim, Originalkonzentration 15 %, d.h. 1.6 M) wurden über geeignete Verfahren^[101] bestimmt.

7.2 Danksagungen

Ich danke:

Der NMR-Abteilung um Prof. Dr. L. Ernst und insbesondere Frau P. Holba-Schulz für die Aufnahme der Spektren und ihre freundliche Hilfe bei Sonderwünschen und Problemen, sowie für die Pflege und Bereithaltung des Bruker AC-200 NMR-Gerätes.

Frau I. Knust und Frau R. Sabrotzky für die Messung der UV/Vis- und IR-Spektren.

Frau D. Döring und Herrn Dr. H. M. Schiebel für die Aufnahme der Massenspektren.

Herrn Prof. P. G. Jones für die Unterstützung bei der Durchführung der Röntgenstrukturanalysen sowie Herrn A. Weinkauff für die hervorragende Wartung und Pflege der Geräte.

Herrn Dr. B. Knieriem, Universität Göttingen, für die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten.

Frau Prof. Dr. S. Laschat für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Meinen Laborkollegen Frau Dr. B. Knauer, Herrn K.-U. Boeckmann, Herrn Dr. P. Sakhaei, Herrn Dr. T. Höpfner und Herrn C. Ernst sowie den Mitgliedern meines Arbeitskreises Herrn Dr. H. Nerenz, Herrn Dr. L. Eggers, Herrn Dr. N. Tenbusch, Herrn Dr. A. Pawlik, Herrn U. Lawrentz, Herrn H.-H. Johannes, Herrn D. Remmers und Herrn Dr. A. Bahl, danke ich für das angenehme Arbeitsklima, viele Tips und Hilfen und kurzweilige Mittagspausen.

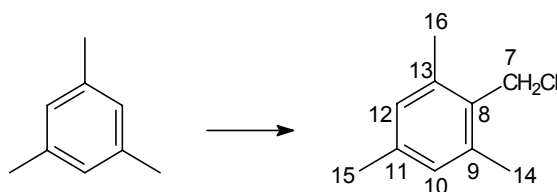
Mein Dank gilt auch meinen Kollegen Herrn M. Kröner, Herrn M. Beckmann, Herrn M. Dümeland, Herrn Dr. T. Laue, Herrn Dr. J. Wichern, Herrn J. Göldenitz für die angenehme Zusammenarbeit während meiner Zeit im Arbeitskreis Boldt am Institut für organische Chemie.

und:

Den vielen hier nicht namentlich erwähnten Institutsmitgliedern, ohne deren nur beinahe unbemerktes, unermüdliches Schaffen und Wirken diese Arbeit sicherlich nicht möglich gewesen wäre.

7.3 Vorstufen

2,4,6-Trimethylbenzylchlorid

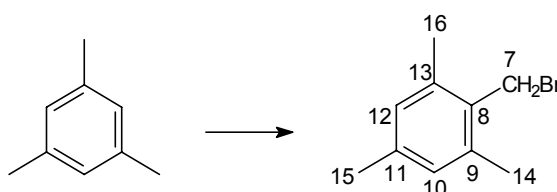


Die Herstellung erfolgt in Anlehnung an Lit.^[147]. Ausb. 55 %; Schmp. 39–42 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.26 (s, 3H, 15-H); 2.39 (s, 6H, 14/16-H); 4.64 (s, 2H, 7-H); 6.86 (s, 2H, 10/12-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.17 (q, C-14/16); 21.04 (q, C-15); 41.20 (t, C-7); 129.22 (d, C-10/12); 131.09 (s, C-78); 137.42 (s, C-9/13); 138.46 (s, C-11).

2,4,6-Trimethylbenzylbromid

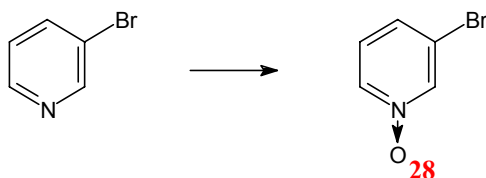


Die Darstellung erfolgt nach Made und Made^[74]. Ausb. 94 %; Schmp. 49 °C. *Das Produkt kann geringe Mengen an 1,3-Bisbrommethyl-2,4,6-trimethylbenzol enthalten.*

¹H-NMR (CDCl₃), 200 MHz: δ = 2.25 (s, 3H, 15-H); 2.36 (s, 6H, 14/16-H); 4.54 (s, 2H, 7-H); 6.84 (s, 2H, 10/12-H).

¹³C-NMR (CDCl₃), 50 MHz: δ = 19.14 (C-14/16); 21.05 (C-15); 29.66 (C-7); 129.26 (C-10/12); 131.07 (C-8); 137.38 (C-9/13); 138.45 (C-11).

3-Brompyridin-1-oxid (**28**)

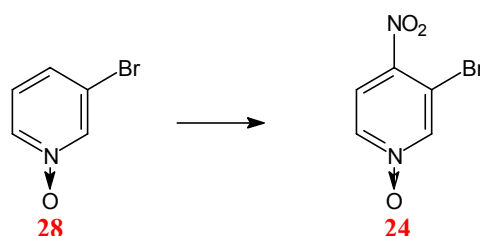


Die Darstellung erfolgt in Anlehnung an eine Vorschrift von Ochiai ^[27]. Ausb. 84 %. (Lit. ^[25] 95 %). Sdp.: 111 °C/0.7 mbar (138–140 °C/15 mm ^[27]).

¹H-NMR (CDCl₃), 200 MHz: δ = 7.19 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, ³*J* = 6.5, 1H, 5-H); 7.43 (ddd, ³*J* = 8.2, ⁴*J* = 1.6, ⁴*J* = 1.6, 1H, 4-H); 8.17 (ddd, ³*J* = 6.5, ⁴*J* = 1.6, ⁴*J* = 1.6, 1H, 6-H); 8.37 (dd, ⁴*J* = 1.6, ⁴*J* = 1.6, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (CDCl₃), 50 MHz: δ = 120.52 (s, C-3); 126.02 (d, C-5); 128.56 (d, C-4); 138.03 (d, C-6); 140.81 (d, C-2).

3-Brom-4-nitropyridin-1-oxid (24)



Synthese nach einer Vorschrift von Clark-Lewis und Singh ^[25]. Ausb. 63 % (Lit. ^[25] 95 %). Schmp. 154–155 °C (Lit. ^[148] 152–153 °C).

¹H-NMR (CDCl₃), 200 MHz: δ = 8.00 (d, ³*J* = 7.1 Hz, 1H, 5-H); 8.17 (dd, ³*J* = 7.1, ⁴*J* = 1.9, 1H, 6-H); 8.48 (d, ⁴*J* = 1.9, 1H, 2-H).

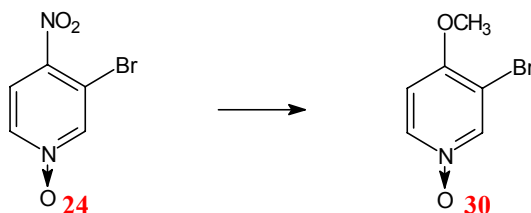
¹³C-NMR (CDCl₃), 50 MHz: δ = 114.75 (C-3); 122.27 (C-5); 138.78 (C-6); 143.38 (C-2).

EL-MS: *m/z* (%) = 220 (50; M⁺ ⁸¹Br); 218 (50; M⁺ ⁷⁹Br); 190 (52); 188 (52); 119, 117 (38); 64 (11); 63 (100); 62 (40); 54 (30); 51 (38); 50 (11).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 206 nm (4.23); 216 (sh, 4.08); 256 (3.90); 324 (3.97).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3450 cm⁻¹ (w); 3444 (w); 3425 (w); 3101 (s); 3083 (m); 3061 (m); 3017 (m); 1590 (s); 1552 (s); 1502 (s); 1450 (s); 1418 (w); 1340 (s); 1297 (vs, NO₂); 1255 (s); 1226 (m); 1128 (m); 1051 (vs); 919 (m); 894 (m); 843 (w); 830 (m); 748 (m); 673 (w); 644 (s); 475 (w).

C ₅ H ₃ BrN ₂ O ₃ (219.0)	ber.:	C 27.42	H 1.38	N 12.79
	gef.:	C 27.39	H 1.28	N 12.58

3-Brom-4-methoxy-pyridin-1-oxid (**30**)

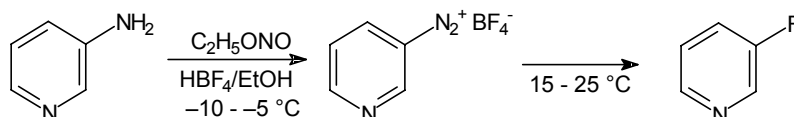
1.00 g (4.6 mmol) **24** werden in mit 0.24 g (4.3 mmol) KOH 3.5 h in 20 mL MeOH unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird die Lösung mit 30 mL CH₂Cl₂ versetzt. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und getrocknet.

Nach dem NMR-Spektrum liegt nicht das erwartete 3-Hydroxy-4-nitro-pyridin-1-oxid, sondern **30**^[149, 150] vor (Anteil am Rohprodukt ca. 70 %). Auf eine weitere Aufarbeitung und Charakterisierung wurde verzichtet.

¹H-NMR ([D₆]DMSO), 200 MHz: δ = 3.91 (s, 3H; OCH₃); 7.19 (d, ³J = 7.2 Hz, 1H; 5-H); 8.19 (dd, ³J = 7.2, ⁴J = 2.0, 1H, 6-H); 8.51 (d, ⁴J = 2.0, 1H; 2-H).

¹³C-NMR ([D₆]DMSO), 50 MHz: δ = 57.22 (q, OCH₃); 108.81 (s, C-3); 109.53 (d, C-5); 138.82 (d, C-6); 140.66 (d, C-2); 153.53 (s, C-4).

3-Fluorpyridin

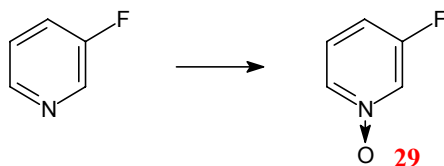


Synthese in Anlehnung an die Vorschrift von Roe und Hawkins^[24, 151]. Ausb. bis zu 60 % (Lit. 50 %). Entgegen der Literaturvorschrift^[24] wurde nicht bei 0 °C, sondern bei –5 – –10 °C diazotiert, da sich das Diazoniumsalz schon bei 0 – 2 °C spontan zersetzte. Diese Zersetzung in Petrolether ist exotherm und sollte daher unter Kühlung (!) bei 15 – 22 °C stattfinden.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.29–7.38 (m, 1H; 5-H); 7.39–7.44 (m, 1H, 4-H); 8.44 (ddd, ³J = 4.6 Hz, ⁴J = 1.5, ⁵J_{FH} = 1.5, 1H, 6-H); 8.48 (d, ³J_{FH} = 3.8, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 122.72 (d, ²J_{CF} = 17.7 Hz, C-4); 124.36 (d, ³J_{CF} = 3.9, C-5); 138.29 (d, ²J_{CF} = 22.9, C-2); 145.67 (d, ⁴J_{CF} = 4.4, C-6); 159.46 (s, ¹J_{CF} = 256.3, C-3).

¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –126.49

3-Fluorpyridin-1-oxid (**29**)

29 wird durch Behandeln von 3-Fluorpyridin mit Peressigsäure erhalten. Die Aufarbeitung erfolgte in Anlehnung an Cava und Weinstein^[152] (Ausb. 19 %). Durch mehrtägige Extraktion der neutralisierten Lösung mit Et₂O im Perforator konnte die Ausbeute an dem gut wasserlöslichen Produkt auf 60 % gesteigert werden. Die Methode, die Essigsäure nach thermischer Zersetzung der Peroxide (vgl. Talik und Talik^[20], Ausb. ca. 80 %) i. Vak. von der leicht sublimierbaren Verbindung **29** abzudestillieren, wurde aus Sicherheitsgründen nicht angewandt. Schmp. 62–63 °C (Lit.^[73] 118 °C).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.08–7.17 (m, 1H, 4-H); 7.26–7.39 (m, 1H, 5-H); 8.11 (d, ³J_{FH} = 6.4 Hz, 1H, 2-H); 8.18–8.21 (m, 1H, 6-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 113.43 (d, ²J_{CF} = 20.0 Hz, C-4); 125.64 (d, ³J_{CF} = 9.7, C-5); 129.52 (d, ²J_{CF} = 35.1, C-2); 135.97 (d, C-6); 160.28 (s, ¹J_{CF} = 253.7, C-3).

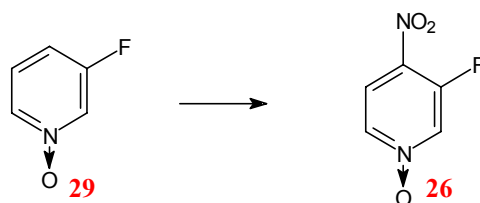
¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –121.00.

EL-MS: *m/z* (%) = 113 (100; M⁺); 97 (16); 76 (10); 70 (18); 57 (22); 56 (50).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ε) = 216 nm (4.16); 266 (4.10); 288 (sh, 3.48).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3161 cm^{–1} (w); 3155 (w); 3147 (w); 3117 (m); 3066 (m); 1654 (w); 1647 (w); 1620 (s); 1560 (m); 1508 (w); 1484 (vs); 1444 (s); 1310 (w); 1290 (m); 1224 (w); 1180 (s); 1151 (s); 1016 (m); 982 (s); 842 (w); 785 (m); 755 (m); 670 (m); 601 (w); 553 (m); 528 (m); 515 (m).

C ₅ H ₄ FNO (113.0)	ber.:	C 53.10	H 3.57	N 12.39
	gef.:	C 53.06	H 3.55	N 12.15

3-Fluor-4-nitro-pyridin-1-oxid (**26**)

Die Nitrierung von **29** mit H_2SO_4/HNO_3 lieferte wechselnde Ausbeuten zwischen 15 und 35 % (Lit.^[20] ca. 70 %, 55 % über beide Stufen ausgehend vom 3-Fluorpyridin). Schmp. 128 °C.

¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 8.58–8.60 (m, 2H, 5/6-H); 8.21–8.27 (dd, ³*J* = 6.6 Hz, ⁴*J* = 2.0, 1H, 2-H).

¹³C-NMR ([D₆]Aceton): δ = 123.11 (d, C-5); 132.35 (d, ²*J*_{CF} = 34.4 Hz, C-2); 137.84 (d, C-6); 154.75 (s, ¹*J*_{CF} = 267.5, C-3).

¹⁹F-NMR ([D₆]Aceton/CFC₃l₃): δ = –126.97.

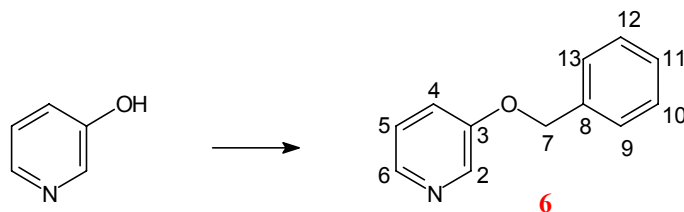
EI-MS: *m/z* (%) = 158 (100; M⁺); 142 (6); 128 (36); 112 (7); 96 (9); 82 (16); 81 (14); 69 (11); 63 (10); 56 (36).

UV/Vis (MeOH): λ (lg ϵ) = 204 nm (4.01); 238 (3.82); 328 (4.06).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3590 cm^{–1} (w); 3570 (w); 3135 (m); 3090 (s); 3030 (m); 1615 (s); 1590 (s); 1570 (m); 1515 (s); 1485 (m); 1470 (m); 1450 (w); 1365 (m); 1355 (s); 1320 (vs, NO₂); 1235 (s); 1195 (s); 1165 (m); 1100 (vs); 990 (m); 855 (s); 760 (m); 745 (m); 670 (m); 640 (s); 575 (w).

C ₅ H ₃ FN ₂ O ₃ (158.1)	ber.:	C 37.99	H 1.91	N 17.72
	gef.:	C 37.97	H 1.80	N 17.72

3-Benzoyloxy-pyridin (**6**)

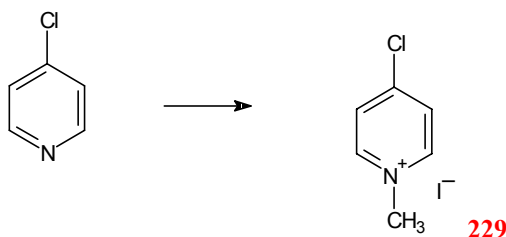


Herstellung in Anlehnung an die Methode von Finkentey^[153]. Ausb. bis zu 63 %. (Lit.^[153]: 50 %). Sdp. 150 °C/0.5 mbar (Lit.^[15] 130 °C/0.4 mbar).

¹H-NMR (CDCl₃) 200 MHz: δ = 5.07 (s, 2H, 7-H); 7.15–7.29 (m, 2H, 4H, 5-H); 7.32–7.43 (m, 6H, 9/10/11/12/13-H); 8.19–8.22 (dd, ³*J* = 4.3 Hz; ⁴*J* = 1.6, 1H, 6-H); 8.37–8.38 (d, ⁴*J* = 2.7, 1H, 2-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3), 50 MHz: δ = 70.17 (t, C-7); 121.44 (d, C-5); 123.76 (d, C-4); 127.41 (d, C-9/13); 128.19 (d, C-11); 128.61 (d, C-10/12); 136.05 (s, C-8); 138.23 (d, C-6); 142.22 (d, C-2); 154.81 (s, C-3).

4-Chlor-1-methyl-pyridinium-iodid (**229**)



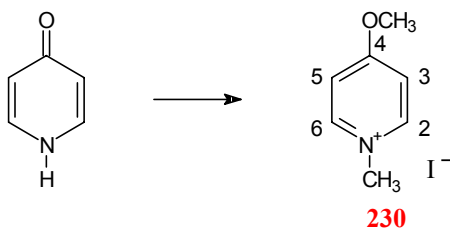
Herstellung in Anlehnung an Wibaut und Broeckmann^[154]. *Es ist unbedingt ratsam, schnell und mit gekühlten Lösungen zu arbeiten.* Rohausbeute: 80 %.

^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) 200 MHz: δ = 4.32 (s, 3H, CH_3); 8.36 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 2H, 3/5-H); 9.03 (d, $^3J = 7.0$, 2H, 2/6-H).

^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) 50 MHz: δ = 47.70 (q, CH_3); 127.82 (d, C-3/5); 146.76 (d, C-2/6); 151.51 (s, C-4).

FAB-MS pos. (NBA): m/z (%) = 128 (100; Cat^+ , ^{35}Cl); 130 (31; Cat^+ , ^{37}Cl); 383 (22; 2Cat^+ , ^{35}Cl I^-); 385 (14; 2Cat^+ , ^{37}Cl I^-).

4-Methoxy-1-methyl-pyridinium-iodid (**230**)



1.0 g (10.5 mmol) 1,4-Dihydro-4-pyridinon, 1.5 mL (24.6 mmol) CH_3I und 1.7 g (12.3 mmol) K_2CO_3 werden in 30 mL Nitromethan 1 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sich eine gelbrote Lösung bildet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der feste Rückstand zweimal aus jeweils

20 mL CH₂Cl₂ umkristallisiert. Nach Trocknen im Vakuum erhält man **230** als grünelbliches Pulver. Ausb. 2.6 g (10.4 mmol; 98 %), Schmp. 136 °C.

¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 4.08 (s, 3H, OCH₃); 4.19 (s, 3H, NCH₃); 7.63 (d, ³J = 7.6 Hz, 2H, 3/5-H); 8.80 (d, ³J = 7.6, 2H, 2/6-H).

¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 46.27 (q, NCH₃); 58.30 (q, OCH₃); 113.28 (d, C-3/5); 146.93 (d, C-2/6); 170.19 (s, C-4).

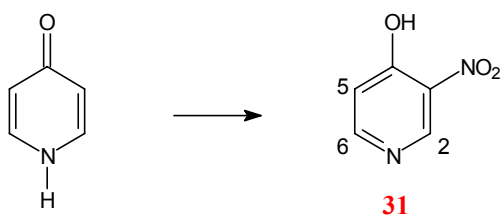
FAB-MS pos. (NBA): m/z (%) = 124 (100; Cat⁺); 375 (17; 2Cat⁺ I⁻); 626 (2; 3Cat⁺ 2I⁻).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ε) = 204 nm (4.31); 224 (4.21); 240 (4.15); 266 (sh, 2.83); 270 (sh, 2.62).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3452 cm⁻¹ (m); 3001 (s); 2943 (m); 2931 (m); 1641 (s); 1575 (m); 1523 (s); 1482 (w); 1455 (w); 1440 (w); 1315 (s); 1297 (m); 1217 (m); 1199 (m); 1006 (m); 995 (m); 856 (m); 523 (w).

C ₇ H ₁₀ INO (251.1)	ber.:	C 33.49	H 4.04	N 5.58
	gef.:	C 33.42	H 3.83	N 5.51

4-Hydroxy-3-nitro-pyridin (**31**)



Die Synthese erfolgt in Anlehnung an Bremer^[28]. Ausb.: 46 % (Lit.: 70 %). Schmp.: 278 °C.

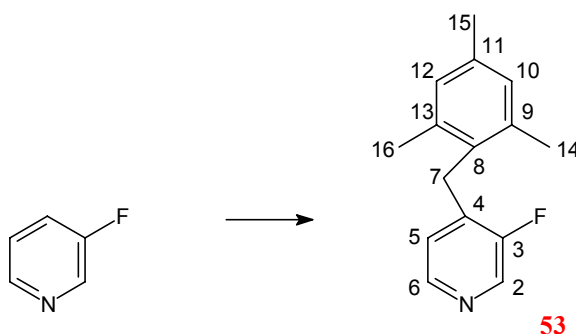
¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 6.47 (d, ³J = 7.5 Hz, 1H, 5-H); 7.76 (dd, ³J = 7.5, ⁴J = 1.7, 1H, 6-H); 8.78 (d, ⁴J = 1.7, 1H, 2-H); 12.27 (s, 1H, OH).

¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 122.37 (d, C-5); 137.81 (d, C-6); 138.37 (s, C-3); 139.66 (d, C-2); 168.25 (s, C-4).

EI-MS: m/z (%) = 140 (100; M⁺); 94 (38); 67 (8); 66 (8).

7.4 Von 3-Fluorpyridin ausgehende Synthesen

3-Fluor-4-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-pyridin (**53**)



Zu einer Lösung von 20.5 mmol LDA [aus 3.2 mL (22.7 mmol) Diisopropylamin und 20.5 mmol *n*-BuLi (13.7 mL 1.5 M in *n*-Hexan)] in 50 mL THF werden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2.00 g (20.5 mmol) 3-Fluorpyridin gegeben, wobei aus der leuchtend gelben Lösung langsam eine weiße feindisperse Suspension wird. Nach 30 min Rühren bei unveränderter Temperatur wird eine gekühlte Suspension von 4.39 g (20.5 mmol) 2,4,6-Trimethylbenzylbromid in 30 mL THF zugesetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. (ca. 2 h) und Abdestillieren des THF wird der Rückstand in je 50 mL Et_2O und H_2O aufgenommen. Nach Phasentrennung, Extraktion der wäßrigen Phase mit $3 \times 50\text{ mL Et}_2\text{O}$, Trocknen der vereinigten organischen Phasen über K_2CO_3 und Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein orangefarbenes Öl, das nach Vakuumdestillation **53** liefert. Weiteres Produkt wird säulenchromatographisch ($\text{SiO}_2/\text{Et}_2\text{O}$; $R_f = 0.7$) aus dem Destillationsrückstand isoliert. Gesamtausb. 3.96 g (17.28 mmol; 84 %), Schmp. $43\text{--}44\text{ }^{\circ}\text{C}$, Sdp. $97\text{ }^{\circ}\text{C}/0.02\text{ mbar}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.16$ (s, 6H, 14/16-H); 2.30 (s, 3H, 15-H); 4.01 (s, 2H, 7-H); 6.59 (dd, $^4J_{\text{F5}} = 6.1\text{ Hz}$, $^2J = 5.1$, 1H, 5-H); 6.91 (s, 2H, 10/12-H); 8.18 (d, $^2J = 5.1$, 1H, 6-H); 8.40 (d, $^3J_{\text{FH}} = 1.6$, 1H, 2-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 19.84$ (q, C-14/16); 20.86 (q, C-15); 26.74 (t, $^3J_{\text{CF}} = 3.1\text{ Hz}$, C-7); 123.34 (d, $^3J_{\text{CF}} = 1.4$, C-5); 129.13 (d, C-10/12); 130.33 (s, C-11); 136.08 (s, $^2J_{\text{CF}} = 13.7$, C-4); 136.54 (s, C-8); 136.97 (s, C-9/13); 137.14 (d, $^2J_{\text{CF}} = 24.3$, C-2); 145.83 (d, $^4J_{\text{CF}} = 5.2$, C-6); 158.44 (s, $^1J_{\text{CF}} = 254.3$, C-3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -132.60\text{ Hz}$

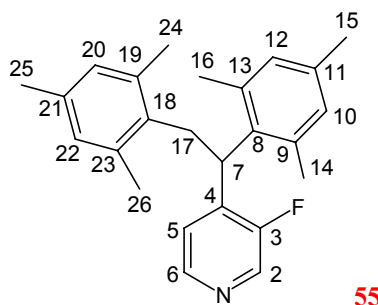
EI-MS: m/z (%) = 229 (100; M^+); 214 (82); 199 (20); 133 (21); 119 (22).

UV/Vis (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 204 nm (4.50); 216 (sh, 4.15); 218 (sh, 4.11); 222 (sh, 4.04); 260 3.50); 268 (sh, 3.37).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3448 cm^{-1} (w); 3442 (w); 3433 (w); 3429 (w); 3065 (m); 3041 (m); 3029 (m); 3001 (m); 2971 (m); 2942 (s); 2919 (s); 2858 (m); 2729 (w); 1733 (w); 1612 (s); 1603 (s); 1579 (m); 1558 (m); 1495 (vs); 1485 (s); 1446 (s); 1418 (vs); 1378 (s); 1329 (m); 1282 (s); 1243 (vs); 1203 (m); 1193 (s); 1159 (m); 1133 (m); 1051 (s); 1026 (m); 1011 (w); 972 (w); 956 (w); 922 (m); 879 (m); 854 (vs); 832 (s); 799 (w); 787 (m); 715 (m); 615 (m); 569 (s); 555 (s); 540 (m); 526 (m); 504 (m); 437 (s).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{FN}$ (229.3)	ber.:	C 78.57	H 7.03	N 6.11
	gef.:	C 78.71	H 7.08	N 5.98

(*R,S*) 1-(3-Fluor-pyridin-4-yl)-1,2-di-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-ethan (**55**)



55 entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von **53**, wenn 2,4,6-Trimethylbenzylchlorid als Elektrophil verwendet wird.

Bei einem Ansatz aus 200 mL THF, 70 mmol LDA, 70.0 mmol (6.8 g) 3-Fluorpyridin und 75.0 mmol (12.7 g) 2,4,6-Trimethylbenzylchlorid wurden aus dem Destillationsrückstand säulenchromatographisch ($\text{SiO}_2/\text{Et}_2\text{O}$) 7.2 g (31.5 mmol, 45 %; $R_f = 0.7$) **53** und 5.1 g (14.2 mmol, 20 %; $R_f = 0.8$) **55** erhalten. Schmp. 165 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.81 (s, 12H, 14/16-H und 24/26-H); 2.10 (s, 3H, 25-H); 2.13 (s, 3H, 15-H); 3.32 - 3.44 (m, 2H, 17-H); 4.61 (d, $^4J_{\text{FH}} = 2.6$ Hz) und 4.65 (d, $^4J_{\text{FH}} = 2.6$, 1H; 7-H); 6.57 (s, 2H, 10/12-H); 6.64 (s, 2H, 20/22-H); 7.52 (dd, $^2J = 5.0$, $^4J_{\text{FH}} = 5.8$, 1H, 5-H); 8.19 (d, $^3J_{\text{FH}} = 2.3$, 1H, 2-H); 8.34 (d, $^2J = 5.0$, 1H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 19.44 (q, C-14/16 und C-24; 26); 20.70 (q, C-25); 20.79 (q, C-15); 29.89 (t, C-17); 39.01 (d, C-7); 123.97 (d, C-5); 128.91 (d, C-10/12 und C-20/22); 133.09 (s, C-18); 134.59 (s, C-8); 135.56 (s, C-11); 136.21 (s, C-21); 136.83 (s C-9/13 und C-19/23); 138.08 (d,

$^2J_{\text{CF}} = 25.2 \text{ Hz}$, C-2); 140.93 (s, $^2J_{\text{CF}} = 11.2$, C-4); 145.13 (d, $^4J_{\text{CF}} = 4.9$, C-6); 158.31 (s, $^1J_{\text{CF}} = 256.2$, C-3).

EI-MS: m/z (%) = 361 (M^+ ; 40); 228 (14); 134 (14); 133 (100).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 204 nm (4.26); 240 (4.38); 276 (3.85).

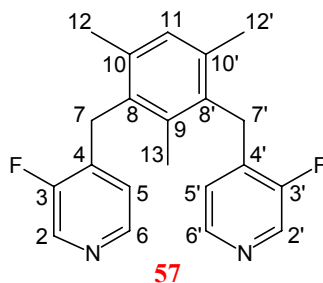
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3458 \text{ cm}^{-1}$ (w); 3444 (w); 3044 (s); 3013 (m); 3006 (m), 2966 (vs); 2950 (s); 2919 (vs); 2863 (s); 1610 (s); 1604 (s); 1577 (w); 1554 (w); 1488 (vs); 1459 (s); 1416 (s), 1385 (w); 1378 (m); 1276 (w); 1243 (vs); 1200 (s); 1066 (s); 1032 (w); 1015 (w); 906 (w); 873 (w); 848 (s); 838 (vs); 826 (s); 698 (m); 638 (s); 591 (s); 558 (m); 530 (w); 435 (w).

$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{FN}$ (361.5)	ber.:	C 83.06	H 7.81	N 3.87
	gef.:	C 82.26	H 7.81	N 3.73

Hochauflösung: ber.: 361.2205 gef.: $361.220 \pm 3 \text{ ppm}$.

Röntgenstrukturanalyse [s. S. 223](#).

2,4-Bis-(3-fluor-pyridin-4-yl-methyl)-1,3,5-trimethylbenzol (**57**)



57 wird säulenchromatographisch ($\text{SiO}_2/\text{Et}_2\text{O}$, $R_f = 0.3$) aus dem Destillationsrückstand von **53** ($R_f = 0.7$) abgetrennt und durch Sublimation gereinigt. Ausb.: 60 mg (0.177 mmol; 1.7 % bezogen auf eingesetztes 3-Fluorpyridin). Schmp. 150–153 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.00$ (s; 3H, 13-H); 2.23 (s, 6H, 12/12'-H); 4.10 (s, 4H, 7/7'-H); 6.64 (dd, $^4J_{\text{FH}} = 5.7 \text{ Hz}$, $^3J_{65} = 5.0 \text{ Hz}$, 2H, 5/5'-H); 7.04 (s, 1H, 11-H); 8.25 (d, $^3J = 5.0$, 2H, 6/6'-H); 8.44 (d, $^3J_{\text{FH}} = 1.6$, 2H, 2/2'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ [D_6]Aceton: $\delta = 16.09$ (q, C-13); 20.16 (q, C-12/12'); 28.09 (t, $^3J_{\text{CF}} = 3.4 \text{ Hz}$, C-7/7'); 124.28 (d, C-5/5'); 131.31 (d, C-11); 132.96 (s, C-8/8'); 136.76 (s, C-9); 136.84 (s, C-10/10'); 137.04 (s, $^2J_{\text{CF}} = 13.4 \text{ Hz}$, C-4/4'); 137.77 (d, $^2J_{\text{CF}} = 24.3$, C-2/2'); 146.81 (d, $^4J_{\text{CF}} = 5.0$, C-6/6'); 159.32 (s, $^1J_{\text{CF}} = 253.2$, C-3/3').

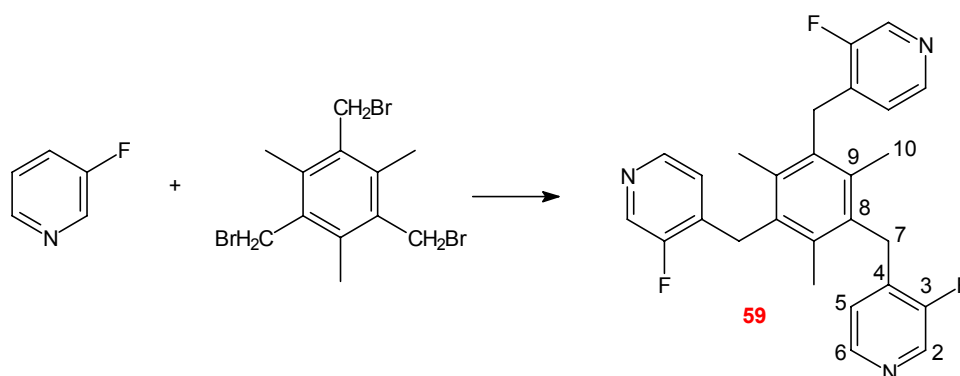
EI-MS: m/z (%) = 338 (100; M^+); 323 (8); 228 (70); 149 (24).

UV/Vis (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 206 nm (4.63); 218 (sh, 4.28); 260 (3.76); 268 (sh, 3.65); 274 (sh, 3.11).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3446 cm^{-1} (w), 3444 (w); 3070 (w); 3045 (w); 3025 (w); 3009 (w); 3974 (m); 2954 (m); 2923 (m); 2865 (m); 2858 (m); 1607 (s); 1560 (w); 1497 (s); 1463 (m); 1450 (m); 1427 (s); 1419 (s); 1284 (s); 1246 (s); 1202 (m); 1194 (s); 1137 (m); 1054 (s); 878 (m); 837 (s); 827 (m); 715 (w); 553 (w); 533 (m); 438 (w).

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{F}_2\text{N}_2$ (338.4) ber.: 338.159455
gef.: 338.159 \pm 2 ppm

2,4,6-Tris-(3-fluorpyridin-4-yl-methyl)-1,3,5-trimethylbenzol (**59**)



Das nach Made und Made^[74] hergestellte 1,3,5-Tris-brommethyl-2,4,6-trimethylbenzol wurde von Dr. T. Höpfner zur Verfügung gestellt.

Zu einer Lösung von 10.30 mmol LDA [aus 1.74 mL (12.36 mmol) Diisopropylamin und 10.30 mmol *n*-BuLi (6.9 mL 1.5 M in *n*-Hexan)] in 50 mL THF werden bei -78°C 1.00 g (10.30 mmol) 3-Fluorpyridin gegeben. Nach 30 min Rühren wird eine gekühlte Lösung von 1.37 g (3.43 mmol) 1,3,5-Tris-brommethyl-2,4,6-trimethylbenzol in 20 mL THF so zugegeben, daß die Temperatur bei -78°C gehalten wird. Die Suspension wird auf Raumtemperatur erwärmt (ca. 1.5 h), vom Lösungsmittel befreit und in je 40 mL CH_2Cl_2 und H_2O aufgenommen. Nach Phasentrennung, Extraktion der wäßrigen Phase mit 3×30 mL CH_2Cl_2 , Trocknen der organischen Phase über K_2CO_3 und Entfernen des Lösungsmittels wird **59** dickschichtchromatographisch (SiO_2 , $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 9:1; $R_f = 0.7$) aus dem Rohprodukt abgetrennt. Ausb. 1.22 g (2.72 mmol, 79 %). Schmp. $149\text{--}150^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.09 (s, 9H, 10-H); 4.16 (s, 6H, 7-H); 6.62 (dd, $^3J = 5.1\text{Hz}$, $^4J_{\text{FH}} = 5.6$, 3H, 5-H); 8.26 (d, $^3J = 5.1$, 3H, 6-H); 8.44 (s, 3H, 2-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 16.69 (q, C-10); 28.52 (t, $^3J_{\text{CF}} = 3.0$, C-7); 123.21 (d, C-5); 132.54 (s, C-8); 135.75 (s, C-9); 135.84 (s, $^2J_{\text{CF}} = 13.7$, C-4); 137.45 (d, $^2J_{\text{CF}} = 24.3$, C-2); 145.99 (d, $^4J_{\text{CF}} = 5.1$, C-6); 158.31 (s, $^1J_{\text{CF}} = 254.8\text{ Hz}$, C-3).

EI-MS: m/z (%) = 447 (100; M^+); 338 (13); 337 (53); 227 (10); 226 (18).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 206 nm (sh, 4.77); 208 (4.77); 218 (sh, 4.43); 222 (sh, 4.33); 236 (sh, 3.94); 250 (sh, 3.84); 254 (sh, 3.89); 260 (3.94); 266 (sh, 3.85); 268 (sh, 3.82); 272 (sh, 3.42).

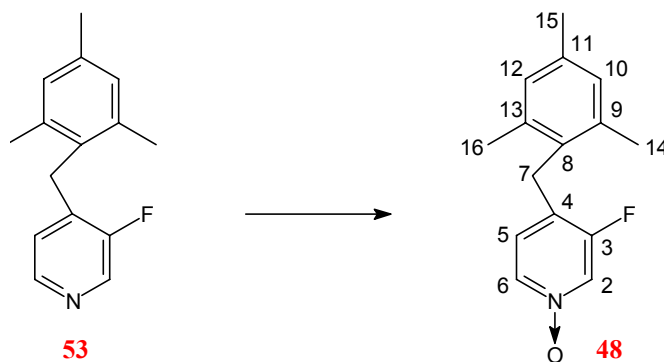
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3444 cm^{-1} (w); 3427 (w); 3066 (w); 3040 (w); 2998 (w); 2924 (w); 2873 (w); 1604 (s); 1561 (m); 1492 (s); 1457 (m); 1436 (m); 1416 (s); 1385 (w); 1279 (m); 1242 (s); 1195 (m); 1136 (m); 1052 (m); 1019 (w); 913 (w); 835 (s); 799 (w); 717 (w); 589 (w); 555 (m); 517 (w); 437 (w).

$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{F}_3$ (447.5) ber.: C 72.47 H 5.40 N 9.39

gef.: C 71.65 H 5.43 N 9.16

Hochauflösung ber.: 447.19223 gef.: 447.192 \pm 3 ppm

3-Fluor-4-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-pyridin-1-oxid (**48**)



Eine Lösung aus 2.10 g (9.15 mmol) **53** werden in 8.2 mL Eisessig und mit 2.6 mL H_2O_2 (30 %) versetzt und 22 h bei 70–80 °C gerührt. Die Reaktionslösung wird mit NaHCO_3 -Lsg. neutralisiert mit 3 \times 50 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und aus *n*-Hexan/EE (1:1) umkristallisiert. Ausb. 1.50 g (6.13 mmol; 67 %). Schmp. 151–152 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.17 (s, 6H, 14/16-H); 2.30 (s, 3H, 15-H); 3.94 (s, 2H, 7-H); 6.52 (dd, $^3J = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{FH}} = 8.1$, 1H, 5-H); 6.92 (s, 1H, 10/12-H); 7.86 (d, $^3J = 7.1$, 1H, 6-H); 8.14 (d, $^3J_{\text{FH}} = 4.9$, 1H, 2-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 19.77 (q, C-14/16); 20.79 (q, C-15); 26.31 (t, $^3J_{\text{CF}} = 1.1$, C-7); 124.59 (d, $^3J_{\text{CF}} = 6.3$, C-5); 127.68 (s, $^2J_{\text{CF}} = 16.0$, C-4); 128.60 (d, $^2J_{\text{CF}} = 36.6$, C-2); 129.28 (d, C-10/12); 129.36 (s, C-11); 135.74 (d, $^4J_{\text{CF}} = 4.0$, C-6); 136.78 (s, C-9/13); 136.91 (s, C-8); 158.32 (s, $^1J_{\text{F3}} = 252.3$ Hz, C-3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 ; CFCl_3): δ = -125.13 ppm

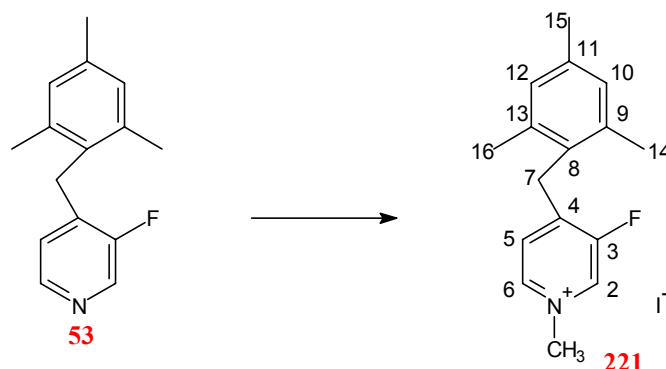
EI-MS: m/z (%) = 245 (84; M^+); 230 (100); 229 (7); 212 (13); 198 (10); 133); 132 (62).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 204 nm (4.48); 214 (4.43); 268 (4.25); 288 (sh, 3.78); 294 (sh, 3.61); 298 (sh, 3.50); 316 (sh, 2.82).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3375 cm^{-1} (w); 3364 (w); 3091 (w); 3033 (s); 2968 (m); 2958 (m); 2944 (m); 2914 (m); 2859 (w); 1924 (w); 1803 (w); 1726 (w); 1635 (w); 1613.1 (w); 1546 (s); 1490 (vs); 1455 (vs); 1308 (s); 1298 (s); 1285 (m); 1271 (s); 1205 (s); 1178 (vs); 1149 (m); 1114 (vs); 992 (m); 879 (s); 853 (s); 842 (m); 804 (s); 790 (m); 753 (m); 627 (s); 566 (m); 539 (s); 479 (w).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{FNO}$ (245.3)	ber.:	C 73.44	H 6.57	N 5.71
	gef.:	C 73.10	H 6.64	N 5.56

3-Fluor-1-methyl-4-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-pyridinium-iodid (**221**)



Zu einer Lösung von 0.62 g (2.69 mmol) **53** in 15 mL MeOH werden 0.5 mL (8.03 mmol) CH₃I gegeben. Nach viertägigem Stehenlassen bei Raumtemp. werden die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der Rückstand wird aus CH₂Cl₂/*n*-Hexan (1:1) umkristallisiert und der gelbliche Niederschlag mit wenig Et₂O gewaschen. Ausb. 0.89 g (1.39 mmol, 89 %). Schmp. 231 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.14 (s, 6H, 14/16-H); 2.30 (s, 3H, 15-H); 4.19 (s, 2H, 7-H); 4.69 (s, 3H, NCH₃); 6.94 (s, 2H, 10/12-H); 7.18 (dd, ⁴J_{FH} = 6.6 Hz, ³J = 6.1, 1H, 5-H); 9.04 (d, 1H, ³J = 6.1, 6-H); 9.39 (sd, ³J_{FH} = 3.4, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.18 (q, C-14/16); 20.90 (q, C-15); 28.25 (t, C-7); 49.31 (q, NCH₃); 127.37 (d, ³J_{CF} = 4.7 Hz, C-5); 129.74 (d, C-10/12); 130.19 (s, C-8); 134.33 (d, ²J_{CF} = 38.6, C-2); 136.88 (s, C-9/13); 137.98 (s, C-11); 142.45 (d, C-6); 148.97 (d, ²J_{CF} = 13.8, C-4); 158.53 (d, ¹J_{CF} = 256.4, C-3).

FAB-MS pos. (NBA): 244 (100; Cat⁺); 615 (7; 2Cat⁺ I⁻).

FAB-MS neg. (NBA): 127 (97; I⁻); 498 (100; Cat⁺ 2I⁻).

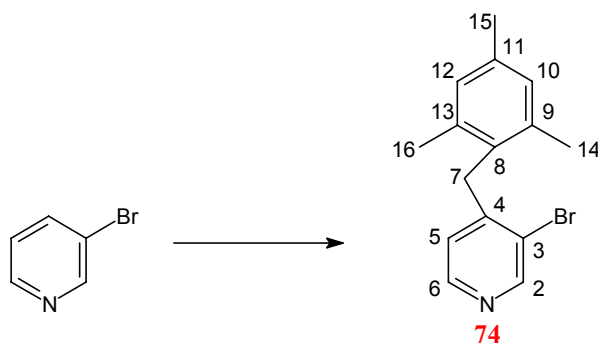
UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ε) = 204 nm (4.49); 222 (4.47); 238 (sh, 3.88); 242 (sh, 3.66); 264 (3.75); 270 (sh, 3.72); 282 (sh, 3.06).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3448 cm⁻¹ (m); 3444 (m); 3425 (m); 3089 (m); 3062 (m); 3036 (m); 3003 (m); 2990 (m); 2968 (m); 2960 (m); 2940 (m); 2923 (m); 2857 (m); 1651 (m); 1612 (m); 1578 (w), 1510 (s); 1486 (s); 1451 (m); 1439 (m); 1412 (m); 1383 (w); 1334 (w); 1302 (s); 1256 (m); 1212 (w); 1140 (m); 980 (w), 881 (m); 857 (m); 683 (m); 568 (m); 563 (s); 435 (m).

C ₁₆ H ₁₉ IFN (371.2)	ber.:	C 51.77	H 5.16	N 3.77
	gef.:	C 51.30	H 5.14	N 3.59

7.5 Von 3-Brompyridin und 3-Chlorpyridin ausgehende Synthesen

3-Brom-4-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-pyridin (**74**)



Zu einer Lösung von 50.0 mmol LDA [aus 7.8 mL (0.6 mmol) Diisopropylamin und 50 mmol *n*-BuLi (34.5 mL 1.5 M in *n*-Hexan)] in 250 mL THF werden bei $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 7.9 g (50.0 mmol) 3-Bromopyridin gegeben. Es wird 30 min bei einer Temperatur zwischen -95 und $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, wobei sich in der leuchtend gelben Lösung ein feindisperser Feststoff bildet. Zu der Reaktionsmischung wird eine auf $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Suspension von 10.7 g (50.0 mmol) 2,4,6-Trimethylbenzylbromid gegeben. Die Temperatur der Reaktionsmischung wird 20 min beibehalten, und anschließend langsam auf Raumtemp. erwärmt, wobei man eine leicht gelbliche Lösung erhält. Das THF wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in je 100 mL Et_2O und H_2O aufgenommen. Nach Phasentrennung, Extraktion der wäßrigen Phase mit $3 \times 40\text{ mL Et}_2\text{O}$, Trocknen der vereinigten organischen Phasen über K_2CO_3 und Abdestillieren der flüchtigeren Bestandteile erhält man ein bräunliches Öl, das unter Umständen schon kristallisiert, und durch Vakuumdestillation ($140\text{ }^{\circ}\text{C}$ Badtemperatur, 0.1 mbar) gereinigt wird. Ausb.: 12.3 g (42.5 mmol, 85 %). Schmp. $51\text{--}52\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.12$ (s, 6H, 14/16-H); 2.30 (s, 3H, 15-H); 3.98 (s, 2H, 7-H); 6.51 (d, $^3J = 5.0\text{ Hz}$, 1H, 5-H); 6.92 (s, 2H, 10/12-H); 8.25 (d, $^3J = 5.0$, 1H, 6-H); 8.68 (s, 1H, 2-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 19.82$ (q, C-14/16); 20.90 (q, C-15); 34.77 (t, C-7); 123.36 (d, C-5); 123.59 (s, C-3); 129.11 (d, C-10/12); 130.78 (s, C-8); 136.60 (s, C-11); 137.01 (s, C-9/13); 148.44 (d, C-6); 148.51 (s, C-4); 151.31 (d, C-2).

EI-MS: m/z (%) = 291 (64; $\text{M}^+ {}^{81}\text{Br}$); 289 (63; $\text{M}^+ {}^{79}\text{Br}$); 276 (25); 274 (25); 210 (62; $\text{M}^+ - \text{Br}$); 196 (16); 195 (100; $\text{M}^+ - \text{Br} - \text{CH}_3$); 194 (46); 180 (26); 169 (12); 167 (12); 152 (16); 133 (44); 119 (32); 117 (15); 115 (18); 91 (22); 84 (17); 77 (16); 63 (11); 51 (10).

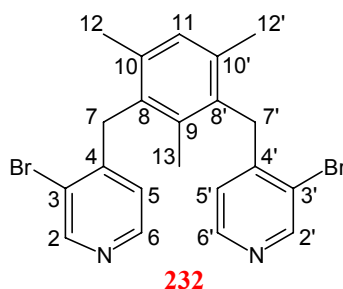
UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 204 nm (4.58); 212 (sh, 4.36); 216 (sh, 4.32); 266 (3.41); 274 (sh, 3.27).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3449\text{ cm}^{-1}$ (w); 3442 (w); 3033 (m); 3009 (w); 2961 (m); 2945 (m); 2935 (m); 2912 (m); 2860 (m); 2736 (w); 1613 (m); 1582 (s); 1486 (s); 1471 (s); 1444 (s); 1417 (m); 1397

(s); 1379 (m); 1317 (w); 1272 (m); 1207 (m); 1162 (m); 1086 (s); 1017 (s); 987 (w); 969 (w); 956 (m); 915 (w); 879 (m); 863 (s); 853 (m); 820 (s); 799 (w); 727 (m); 709 (m); 695 (m); 609 (m); 538 (w); 516 (m); 508 (m); 491 (w); 417 (m).

$C_{15}H_{16}BrN$ (290.2)	ber.:	C 62.08	H 5.56	N 4.83
	gef.:	C 61.95	H 5.46	N 4.76

2,4-Bis-(3-brom-pyridin-4-yl-methyl)-1,3,5-trimethylbenzol (**232**)



232 wird säulenchromatographisch (SiO_2/Et_2O , $R_f = 0.3$) aus dem Destillationsrückstand von **74** ($R_f = 0.7$) abgetrennt und durch Umkristallisation aus Et_2O gereinigt. Ausb. 0.96 g (2.09 mmol; 6.4 % bezogen auf eingesetztes 3-Brompyridin). Schmp. 166–167 °C.

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.91$ (s, 3H, 13-H); 2.20 (s, 6H, 12/12'-H); 4.06 (s, 4H, 7/7'-H); 6.53 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, 5/5'-H); 7.04 (s, 1H, 11-H); 8.29 (d, $^3J = 4.9$, 2H, 6/6'-H); 8.70 (s, 2H, 2/2'-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 15.96$ (q, C-13); 20.07 (q, C-12/12'); 35.57 (t, C-7/7'); 123.25 (d, C-5/5'); 123.52 (s, C-3/3'); 130.54 (d, C-11); 132.32 (s, C-10/10'); 136.18 (s, C-8/8'); 136.34 (s, C-9); 148.34 (s, C-4/4'); 148.45 (d, C-6/6'); 151.44 (d, C-2/2').

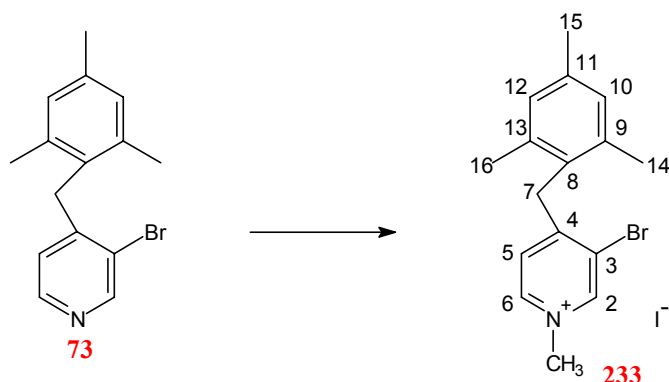
EL-MS: m/z (%) = 460 (100; $M^+ {}^{79,81}Br$); 381 (16; $M^+ - {}^{79}Br$); 379 (18; $M^+ - {}^{81}Br$); 290 (35); 288 (40); 209 (48).

M^+ -Isotopenmuster: 462 (50; $M^+ {}^{81,81}Br$); 460 (100; $M^+ {}^{79,81}Br$); 458 (52; $M^+ {}^{79,79}Br$).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 206 nm (4.74); 216 (sh, 4.54); 220 (sh, 4.49); 240 (sh, 3.75); 266 (3.66); 274 (sh, 3.55); 280 (sh, 3.02).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3448$ cm^{-1} (m); 3424 (m); 3040 (w); 3011 (w); 3962 (m); 2939 (m); 2926 (m); 2864 (m); 1582 (s); 1471 (m); 1451 (w); 1427 (m); 1402 (s); 1271 (m); 1163 (m); 1083 (s); 1016 (vs); 674 (m); 824 (m); 811 (m); 711 (m); 694 (m); 514 (w); 415 (w).

$C_{21}H_{20}Br_2N_2$ (460.2)	ber.:	C 54.81	H 4.38	N 6.09
	gef.:	C 54.85	H 4.41	N 5.81

3-Brom-1-methyl-4-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-pyridinium-iodid (**233**)

Zu einer Lösung von 0.67 g (2.32 mmol) **74** in 15 mL MeOH werden 0.5 mL (8.0 mmol) Iodmethan gegeben. Nach mehrtägigem Stehenlassen bei Raumtemp. werden die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der Rückstand wird aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ (1:1) umkristallisiert und der gelbliche Niederschlag mit wenig Et_2O gewaschen. Ausb. 0.71 g (1.64 mmol, 71 %). Schmp. 216 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.10 (s, 6H, 14/16-H); 2.31 (s, 3H, 15-H); 4.13 (s, 2H, 7-H); 4.68 (s, 3H, NCH_3); 6.94 (s, 2H, 10/12-H); 7.06 (d, 3J = 6.4 Hz, 1H, 5-H); 9.14 (d, 3J = 6.4, 1H, 6-H); 9.52 (s, 1H, 2-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 20.16 (q, C-14/16); 20.95 (q, C-15); 36.04 (t, C-7); 48.85 (q, NCH_3); 125.28 (s, C-3); 126.10 (d, C-5); 128.09 (s, C-8); 129.75 (d, C-10/12); 136.86 (s, C-9/13); 138.00 (s, C-11); 144.02 (d, C-6); 145.96 (d, C-2); 160.83 (s, C-4).

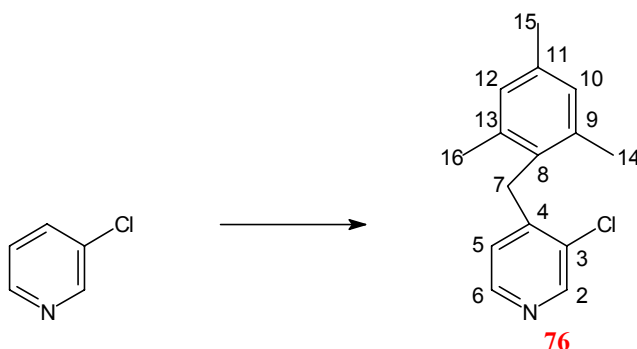
FAB-MS pos. (NBA): m/z (%) = 304(98; $\text{Cat}^+, ^{79}\text{Br}$); 306(100; $\text{Cat}^+, ^{81}\text{Br}$); 737(6; $2\text{Cat}^+, ^{79,81}\text{Br}; \text{I}^-$). *2Cat⁺ I-Isotopenmuster:* 735 (65; $2\text{Cat}^+ ^{79,79}\text{Br} \text{I}^-$); 736 (30); 737 (100; $2\text{Cat}^+ ^{79,81}\text{Br} \text{I}^-$); 738 (38); 739 (49; $2\text{Cat}^+ ^{81,81}\text{Br} \text{I}^-$) 740 (15).

FAB-MS neg. (NBA): m/z (%) = 127 (100; I^-); 557 (41; $2\text{I}^- \text{Cat}^+, ^{79}\text{Br}$); 559 (40; $2\text{I}^- \text{Cat}^+ ^{81}\text{Br}$).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 206 nm (4.67); 214 (sh, 4.76); 218 (sh, 4.53); 222 (sh, 4.48); 276(3.69); 296 (sh, 2.95).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3441 cm^{-1} (m); 3438 (m); 3107 (w); 3005 (m); 2966 (m); 2941 (m); 2916 (m); 2858 (w); 1633 (s); 1612 (m); 1679 (m); 1485 (s); 1465 (s); 1448 (s); 1412 (s); 1380 (w); 1298 (m); 1205 (w); 1191 (m); 1079 (w); 891 (w); 852 (m); 684 (m); 535 (w); 520 (w); 422 (w).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{BrIN}$ (432.1)	ber.:	C 44.47	H 4.43	N 3.24
	gef.:	C 43.94	H 4.28	N 3.17

3-Chlor-4-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-pyridin (**76**)

Zu einer Lösung von 52.8 mmol LDA [aus 9,0 mL (64.0 mmol) Diisopropylamin und 52.8 mmol *n*-BuLi (37.7 mL 1.4 M in *n*-Hexan)] in 200 mL THF werden 6.0 g (52.8 mmol) 3-Chlor-pyridin gegeben. Es wird 30 min bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, wobei sich aus der leuchtend gelben Lösung ein weißer feindisperser Niederschlag abscheidet, und eine gekühlte Suspension von 11.3 g (52.8 mmol) Trimethylbenzylbromid in 80 mL THF zugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemp. (ca. 1.5 h) werden die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der Rückstand wird in 80 mL H_2O und 80 mL Et_2O aufgenommen. Nach Phasentrennung, Extraktion mit $3 \times 50\text{ mL Et}_2\text{O}$, Trocknen der vereinigten organischen Phasen über K_2CO_3 und Entfernen des Lösungsmittels wird **76** durch Vakuumdestillation ($112\text{ }^{\circ}\text{C}/0.03\text{ mbar}$) erhalten. Ausb. an farblosem Feststoff: 10.0 g (40.7 mmol, 77 %), Schmp. $55\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.13$ (s, 6H, 14/16-H); 2.31 (s, 3H, 15-H); 4.02 (s, 2H, 7-H); 6.52 (d, $^3J = 5.0\text{ Hz}$, 1H, 5-H); 6.92 (s, 2H, 10/12-H); 8.24 (d, $^3J = 5.0$, 1H, 6-H); 8.56 (s, 1H, 2-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 19.86$ (q, C-14/16); 20.94 (q, C-15); 31.86 (t, C-7); 123.01 (d, C-5); 129.17 (d, C-10/12); 130.64 (s, C-8); 132.42 (s, C-3); 136.65 (s, C-11); 137.09 (s, C-9/13); 146.87 (s, C-4); 147.96 (d, C-6); 148.82 (d, C-2).

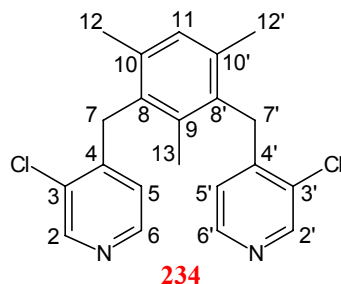
EL-MS: m/z (%) = 247 (33; $\text{M}^+ {}^{37}\text{Cl}$); 245 (100; $\text{M}^+ {}^{35}\text{Cl}$); 232 (23); 230 (72); 215 (17); 210 (26); 133 (30).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 206 nm (4.43); 214 (sh, 4.31); 216 (sh, 4.29); 218 (sh, 4.26); 234 (sh, 3.50); 270 (sh, 3.28); 272 (sh, 3.27); 264 (3.37); 276 (sh, 2.98).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3450\text{ cm}^{-1}$ (w); 3434 (w); 3057 (w), 3035 (m), 3014 (w), 2963 (m), 2946 (m), 2935 (m); 2915 (m), 2860 (m); 2736 (w); 1615 (m), 1584 (s); 1487 (m), 1475 (s); 1466 (m); 1443 (s), 1416 (m); 1399 (s), 1380 (m); 1274 (m); 1168 (m); 1094 (s); 1030 (s); 1016 (m); 880 (m); 866 (s); 821 (m); 737 (m); 711 (m); 704 (m); 612 (m); 522 (m); 421 (m).

$C_{15}H_{16}ClN$ (247.8)	ber.:	C 73.31	H 6.56	N 5.70
	gef.:	C 73.19	H 6.57	N 5.71

2,4-Bis-(3-chlor-pyridin-4-yl-methyl)-1,3,5-trimethylbenzol (**234**)



234 wird säulenchromatographisch (SiO_2/Et_2O , $R_f = 0.4$) aus dem Destillationsrückstand von **76** ($R_f = 0.7$) abgetrennt und durch Sublimation gereinigt. Ausb. 0.330 g (0.89 mmol, 3.4 % bezogen auf eingesetztes 3-Chlorpyridin (s.o.). Schmp. 164 °C.

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.92$ (s, 3H, 13-H); 2.20 (s, 6H, 12/12'-H); 4.09 (s, 4H, 7/7'-H); 6.54 (d, $^3J = 5.0$ Hz, 2H, 5/5'-H); 7.04 (s, 1H, 11-H); 8.27 (d, $^3J = 5.0$, 1H, 6/6'-H); 8.57 (s, 2H, 2/2'-H).

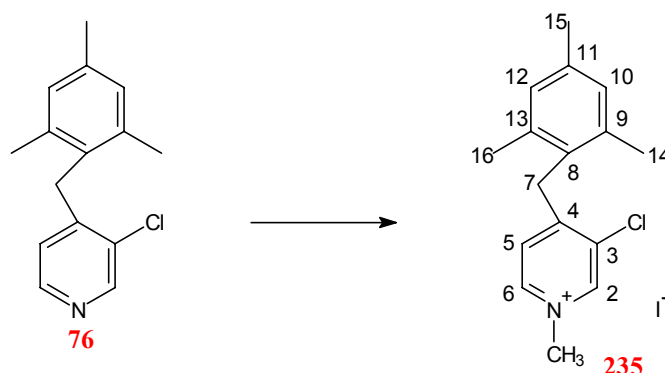
^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 15.99$ (q, C-13); 20.13 (q, C-12/12'); 32.71 (t, C-7/7'); 122.93 (d, C-5/5'); 130.62 (d, C-11); 132.20 (s, C-3/3'; C-10/10'); 136.26 (s, C-8/8'); 136.44 (s, C-9); 146.73 (s, C-4/4'); 148.00 (d, C-6/6'); 148.96 (d, C-2/2').

EI-MS: m/z (%) = 374 (8; M^+ ; $^{37,37}Cl$); 372 (64; M^+ ; $^{37,35}Cl$); 370 (92; M^+ ; $^{35,35}Cl$); 335 (17); 246 (35); 244 (100; $M^+ ^{35}Cl$ – 3-Chlor-4-picoly); 229 (22); 208 (26); 74 (38); 59 (40); 43 (47).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 206 nm (4.66); 216 (sh, 4.49); 218 (sh, 3.45); 238 (sh, 3.68); 264 (3.61); 270 (sh, 3.53); 278 (sh, 2.98); 280 (sh, 2.75).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3452$ cm^{-1} (w); 3422 (w); 3044 (w); 3014 (w), 2977 (w), 2963 (w); 2945 (m); 2921 (m); 2862 (w); 1585 (s); 1477 (s); 1448 (m), 1428 (m); 1404 (s), 1375 (w); 1272 (m); 1168 (m); 1091 (vs); 1028 (vs); 879 (w); 868 (m); 826 (m); 809 (m); 757 (w); 709 (m); 518 (m); 423 (m).

$C_{21}H_{20}Cl_2N_2$ (371.3)	ber.:	C 67.93	H 5.43	N 7.54
	gef.:	C 67.82	H 5.53	N 7.57

3-Chlor-1-methyl-4-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-pyridinium-iodid (**235**)

Zu einer Lösung von 0.63 g (2.58 mmol) **76** in 15 mL MeOH werden 0.5 mL (8.0 mmol) CH_3I gegeben. Nach viertägigem Stehenlassen bei Raumtemp. werden die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der Rückstand wird aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan (1:1) umkristallisiert und der gelbliche Niederschlag mit wenig Et_2O gewaschen. Ausb. 0.66 g (1.71 mmol, 66 %). Schmp. 254 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.11 (s, 6H, 14/16-H); 2.31 (s, 3H, 15-H); 4.18 (s, 2H, 7-H); 4.69 (s, 3H NCH_3); 6.95 (s, 2H, 10/12-H); 7.10 (d, 1H, 3J = 6.4 Hz, 5-H); 9.15 (d, 1H, 3J = 6.4, 6-H); 9.45 (s, 1H, 2-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 20.12 (q, C-14/16); 20.91 (q, C-15); 33.15 (t, C-7); 48.95 (q, NCH_3); 126.23 (d, C-5); 127.67 (s, C-8); 129.71 (d, C-10/12); 135.38 (s, C-11); 136.82 (s, C-9/13); 137.96 (s, C-3); 143.72 (d, C-2; C-6); 159.05 (s, C-4).

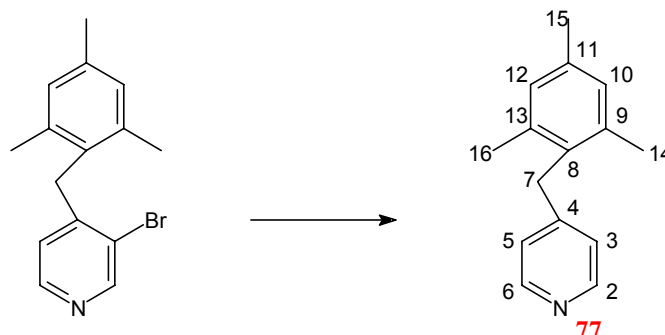
FAB-MS pos. (NBA): m/z (%) = 260 (100; $\text{Cat}^+ {}^{35}\text{Cl}$); 262 (30; $\text{Cat}^+ {}^{37}\text{Cl}$); 647 (4; $2\text{Cat}^+ {}^{35}\text{Cl}; \text{I}^-$).

FAB-MS neg. (NBA): m/z (%) = 127 (87; I^-); 280 (100; NBA I^-); 514 (55; $\text{Cat}^+ {}^{35}\text{Cl} 2\text{I}^-$).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 206 nm (4.77); 212 (sh, 4.48); 218 (4.46); 272 (3.69); 278 (sh, 3.64); 290 (sh, 2.85).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3450 cm^{-1} (w); 3453 (w); 3138 (w); 3119 (w); 3082 (w); 3070 (w); 3054 (w); 3015 (m); 2989 (m); 2958 (m); 2943 (m); 2921 (m); 2856 (w); 1639 (s); 1611 (m); 1578 (w); 1494 (s); 1475 (s); 1448 (s); 1436 (s); 1413 (m); 1382 (m); 1299 (s); 1225 (w); 1211 (m); 1197 (s); 1093 (s); 911 (w); 882 (s); 684 (s); 545 (m); 4235 (m).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{ClIN}$ (387.7)	ber.:	C 49.57	H 4.94	N 3.61
	gef.:	C 49.45	H 5.00	N 3.50

4-(2,4,6-Trimethyl-benzyl)-pyridin (**77**)

Zu 1.9 g (80.0 mmol) Mg-spänen in 10 mL Et₂O werden 0.4 mL (5.5 mmol) Bromethan getropft. Nachdem die anfangs heftige Reaktion abgeklungen ist, wird eine Lösung von 4.1 mL (55 mmol) Bromethan und 5.6 g (19.4 mmol) **74** in 20 mL Et₂O zugetropft. Dabei bildet sich allmählich ein weiß-gelblicher Niederschlag. Nach 20 min wird das Lösungsmittel abdestilliert, und das Reaktionsgemisch im Wasserbad über 40 min auf 70 °C erwärmt, wobei es sich in eine braune viskose Flüssigkeit umwandelt. Es werden erneut 50 mL Et₂O hinzugegeben und 1 h unter Rückfluß erhitzt.

Nach Zugabe von 0.4 g (19 mmol) getrockneten Schwefelpulver und 16 h Rühren bei Raumtemperatur, ohne daß eine Addition erfolgt, wird wie folgt weiterverfahren:

Das Reaktionsgemisch wird mit 2 M HCl unter Eiskühlung hydrolysiert und von den leichtflüchtigen Bestandteilen befreit. Unlösliche Bestandteile werden abfiltriert. Der Filtrückstand wird mit CH₂Cl₂ gewaschen. Die wäßrige Phase des Filtrats wird mit NaCl gesättigt und mit 3 × 50 mL CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird mit 2 × 20 mL heißem *n*-Hexan gewaschen und getrocknet. Man erhält 4.0 g eines leicht gelblichen sublimierbaren Pyridiniumsalzes. Zur Freisetzung der Pyridinverbindung wird das Salz in 30 mL CH₂Cl₂ gelöst, und mit 30 mL einer 5 M NaOH verrührt. Nach Phasentrennung, Waschen der wäßrigen Phase mit 2 × 30 mL CH₂Cl₂, Trocknen der vereinigten organischen Phasen über K₂CO₃ und Entfernen des Lösungsmittels erhält man **77** als farblosen, gut sublimierbaren Feststoff. Ausb. 2.4 g (14.0 mmol; 59 %), Schmp. 39 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.17 (s, 6H, 14/16-H); 2.29 (s, 3H, 15-H); 3.99 (s, 2H, 7-H); 6.90 (s, 2H, 10/12-H); 6.93 (dd, ³J = 4.4 Hz, ⁴J = 1.7, 2H, 3/5-H); 8.43 (dd, ³J = 4.4, ⁴J = 1.7, 2H, 2/6-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 20.00 (q, C-14/16); 20.84 (q, C-15), 34.11 (t, C-7), 123.23 (d, C-3; C-5); 129.02 (d, C-10/12), 131.76 (s, C-8), 136.24 (s, C-11), 136.83 (s, C-9/13), 149.39 (s, C-4); 149.71 (s, C-2; C-6).

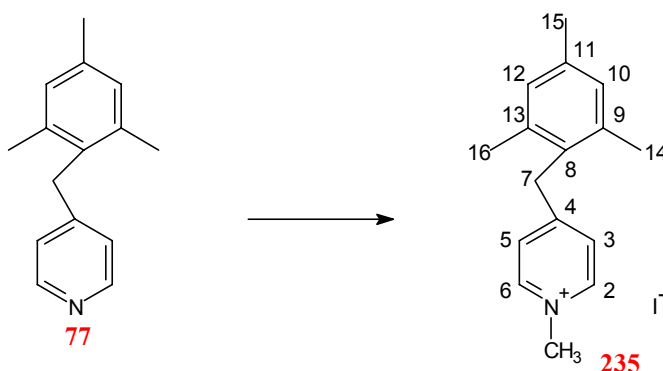
EI-MS: m/z (%) = 211 (100; M^+); 196 (86); 181 (56); 152 (13); 133 (50); 119 (30); 105 (10); 91 (18); 77 (24).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 206 nm (4.43); 220 (sh, 4.09); 224 (sh, 4.00); 250 (3.32); 256 (3.32); 262 (sh, 3.20); 270 (sh, 2.65).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3448 cm^{-1} (m); 3444 (m); 3425 (m); 3067(m); 3049 (m); 3036 (m); 3017 (m); 3004 (m); 2989 (m); 2969 (s); 2937 (s); 2920 (s); 2856 (m); 2726 (m); 1955 (w); 1942 (w); 1736 (m); 1612(s); 1600 (vs); 1594 (vs); 1556 (s); 1536 (m); 1523 (m); 1496 (s); 1484 (s); 1446 (s); 1416 (vs); 1376 (s); 1346 (m); 1308 (w); 1290 (w); 1268 (w); 1221 (m); 1205 (m); 1181 (w); 1144 (w); 1113 (w); 1085 (m); 1067 (m); 1041 (w); 1025 (m); 1012 (w); 993 (m); 968 (m); 952 (m); 882 (s); 856 (s); 820 (m); 802 (m); 788 (vs); 723 (m); 716 (m); 664 (m); 605 (s); 574 (w); 530 (m); 514 (w); 498 (m); 470 (s); 448 (w).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}$ (211.3)	ber.:	C 85.26	H 8.11	N 6.63
	gef.:	C 85.29	H 8.11	N 6.62

1-Methyl-4-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-pyridinium-iodid (**235**)



Eine Lösung aus 0.50 g (2.37 mmol) **77**, 0.4 mL (6.4 mmol) CH_3I und 25 mL CH_2Cl_2 wird 4 d bei Raumtemp. gehalten. Die flüchtigen Bestandteile werden abdestilliert, der Rückstand mit Et_2O gewaschen, in CHCl_3 aufgenommen und mit n -Hexan ausgefällt. Ausb. 0.70 g (1.98 mmol; 84 %), Schmp. 225 °C.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 2.13 (s, 6H, 14/16-H); 2.23 (s, 3H, 15-H); 4.29 (s, 5H, 7-H; NCH_3); 6.93 (s, 2H, 10/12-H); 7.67, (d, 3J = 6.5 Hz, 2H, 3/5-H); 8.82, (d, 3J = 6.5, 2H, 2/6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 19.77 (q, C-14/16); 20.49 (q, C-15); 34.13 (t, C-7); 47.19 (q, NCH_3); 126.39 (d, C-3; C-5); 128.96 (d, C-10/12); 130.46 (s, C-8); 136.17 (s, C-11); 136.62 (s, C-9/13); 144.92 (d, C-2; C-6); 159.97 (s, C-4).

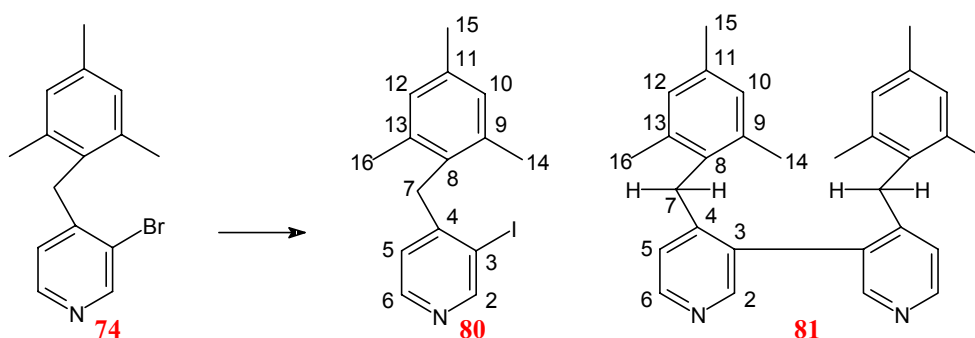
FAB-MS (NBA) pos.: m/z (%) = 226 (100; Cat^+); 227 (20); 579 (4.4; $2\text{Cat}^+ \text{I}^-$); 932 (0.5; $3\text{Cat}^+ 2\text{I}^-$).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 204 nm (4.59); 222 (4.51); 256 (3.67); 262 (sh, 3.60); 274 (sh, 2.95).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3450 cm^{-1} (w); 3442 (w); 3367 (w); 3038 (m); 3012 (w) 2991 (w); 2956 (m); 2938 (m); 2925 (w); 2860 (w); 1697 (w); 1641 (s); 1610 (w); 1570 (m); 1515 (w); 1498 (w); 1473 (s); 1459 (w); 1315 (w); 1221 (w); 1203 (m); 1191 (m); 881 (w); 860 (w); 850 (m); 834 (w); 696 (w); 589 (w); 466 (w).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{IN}$ (353.2)	ber.:	C 54.40	C 5.71	C 3.97
	gef.:	C 54.59	C 5.70	C 3.85

3-Iod-4-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-pyridin (**80**) und 3,3'-Bis-[4-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-pyridyl] (**81**)



Zu 0.6 g (23.3 mmol) Mg-spänen in 20 mL Et_2O werden 0.1 mL (1.5 mmol) Bromethan gegeben. Nach Anspringen der Reaktion wird eine Lösung von 1.0 mL (13.2 mmol) Bromethan und 1.1 g (4.7 mmol) **74** in 20 mL Et_2O in die siedende Reaktionsmischung getropft. Nach 20 min wird das Lösungsmittel abdestilliert und das Reaktionsgemisch im Wasserbad über 1 h auf 70 °C erwärmt, wobei sich eine braune, viskose Flüssigkeit bildet. Nach Zugabe von 40 mL Et_2O und weiterem Erhitzen unter Rückfluß über 1 h und wird der Et_2O bei 50 °C abdestilliert und durch 50 mL THF

ersetzt. In die auf 0 °C abgekühlte Reaktionsmischung wird eine Lösung von 1.00 g (3.9 mmol) Iod in 70 mL THF getropft, bis keine Entfärbung mehr feststellbar ist. Die Reaktionsmischung wird mit 100 mL Wasser und Na₂SO₃ versetzt und kräftig verrührt. Nach Entfärbung des überschüssigen Iods werden 100 mL Et₂O zugegeben und die Phasen getrennt. Die wäßrige Phase wird mit 3 × 30 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über K₂CO₃ getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und dickschichtchromatographisch (SiO₂/Et₂O) aufgetrennt.

Als Hauptfraktionen werden erhalten: **77** (R_f = 0.9; 0.4 g; 2.1 mmol, 56 %); **80** (R_f = 0.8; 0.16 g, 0.48 mmol, 13 %) Schmp. 67 °C und **81** (R_f = 0.3; 0.06 g, 0.14 mmol, 7 %) Schmp. 193 °C.

3-Iod-4-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-pyridin (**80**):

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.00 (s, 6H, 14/16-H); 2.19 (s, 3H, 15-H); 3.78 (s, 2H, 7-H); 6.39 (d, ³J = 5.0 Hz, 1H, 5-H); 6.80 (s, 2H, 10/12-H); 8.13 (d, ³J = 5.0, 1H, 6-H); 8.79 (s, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.81 (q, C-14/16); 20.88 (q, C-15); 40.24 (t, C-7); 100.98 (s, C-3); 123.27 (d, C-5), 129.05 (d, C-10/12); 131.17 (s, C-8), 136.48 (s, C-11), 136.84 (s, C-9/13); 149.00 (d, C-6); 151.50 (s, C-4); 159.84 (d, C-2).

EI-MS: m/z (%) = 337 (100; M⁺); 322 (8); 210 (24); 195 (58; M); 180 (9); 133 (18).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ε) = 204 nm (4.57); 218 (sh, 4.27); 222 (sh, 4.24); 226 (sh, 4.20); 228 (sh, 4.18); 230 (sh, 4.15); 246 (sh, 3.60); 268 (3.45); 278 (sh, 3.32); 286 (sh, 2.80).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3422 cm⁻¹ (w); 3059 (w); 3043 (w); 3010 (w); 2968 (w); 2915 (m); 2856 (m); 2734 (w); 1613 (m); 1574 (s); 1484 (m); 1461 (m); 1440 (m); 1416 (w); 1396 (m); 1376 (w); 1317 (w); 1271 (w); 1204 (w); 1081 (m); 1033 (w); 1012 (s); 907 (w); 882 (w); 855 (s); 819 (m); 799 (w); 722 (w); 710 (m); 610 (m); 516 (m); 502 (w); 413 (w).

C ₁₅ H ₁₆ IN (337.2)	ber.:	C 53.43	H 4.78	N 4.15
	gef.:	C 53.44	H 4.85	N 3.96

3,3'-Bis-[4-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-pyridyl] **81**:

Eine analysenreine Probe wurde erhalten durch Fällung von **81** mit *n*-Hexan aus einer Lösung in Et₂O. Schmp. 193 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.05 (s, 12H, 14/16-H); 2.23 (s, 6H, 15-H); 3.62 (d, 2H, J = 17.8) und 3.73 (d, 2H, J = 17.8, 7, 7'-H); 6.63 (d, 3J = 5.2, 2H, 5-H); 6.84 (s, 4H, 10/12-H); 8.39 (d, 3J = 5.2 Hz, 2H, 6-H); 8.42 (s, 2H, 2-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 19.98 (q, C-14/16); 20.88 (q, C-15); 32.34 (t, C-7); 122.09 (d, C-5); 129.13 (d, C-10/12); 130.92 (s, C-8); 133.34 (s, C-3); 136.58 (s, C-11); 136.82 (s, C9/13); 148.07 (s, C-4); 149.47 (d, C-6); 150.13 (d, C-2).

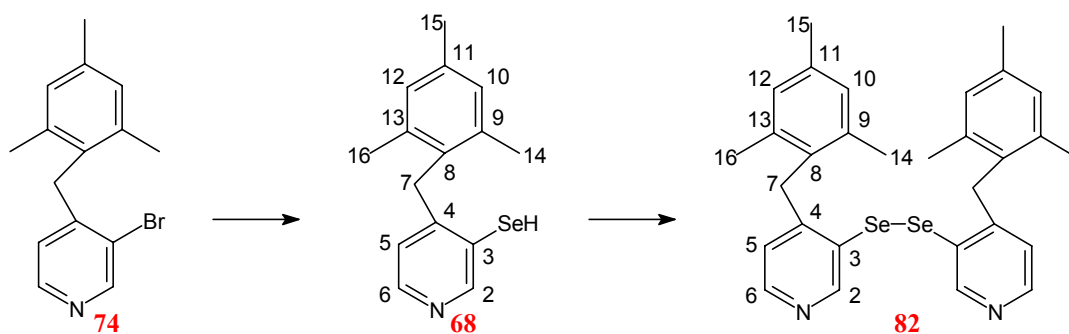
EI-MS : m/z (%) = 420 (42; M^+); 288 (20); 287 (100; $\text{M}^+ - \text{Trimethylbenzyl}$); 133 (7); 105 (5).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 206 nm (4.84); 218 (sh) 4.57); 234 (sh) 4.04); 262 (3.80).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3447 cm^{-1} (w); 3423 (w); 3004 (m); 2960 (m); 2943 (m); 2920 (s), 2858 (m); 1613 (m); 1586 (s); 1557 (w); 1544 (w), 1484 (s); 1476 (s); 1459 (s); 1444 (s); 1420 (w); 1397 (m), 1377 (m); 1095 (w); 1066 (w); 1033 (w); 1000 (s); 853 (s); 827 (w); 736 (m); 605 (m); 457 (m).

$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_2$ (420.6)	ber.:	C 85.67	H 7.67	N 6.66
	gef.:	C 85.51	H 7.89	N 6.45

4-(2,4,6-Trimethyl-benzyl)-pyridin-3-selenol (**68**) und Bis-[4-(2,4,6-trimethylbenzyl)-pyridin-3-yl]-diselenid (**82**)



Entsprechend der Synthese von **80** werden 1.64 g (5.66 mmol) **74** zu 4-(2,4,6-Trimethyl-benzyl)-pyridin-3-yl-magnesiumbromid umgesetzt. Die braune viskose Flüssigkeit wird nach Entfernen des Et_2O in 100 mL THF aufgenommen, bei 0 °C mit 0.54 g (6.80 mmol) gepulvertem Selen versetzt und 15 min unter Rückfluß erhitzt. Die Suspension wird nach Abkühlen auf 50 mL H_2O gegeben und mit 50 mL Et_2O versetzt. Nach Phasentrennung, Extraktion der wäßrigen Phase mit 3×50 mL Et_2O , Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 und Entfernen des Lösungsmittels wird **68** aus dem gelben öligen Rohprodukt säulenchromatographisch ($\text{SiO}_2/\text{Et}_2\text{O}$; R_f = 0.2) abgetrennt. Ausb. 0.10 g (0.36 mmol; 6.4 %).

4-(2,4,6-Trimethyl-benzyl)-pyridin-3-selenol (68):

Das Produkt reagiert unter dem Einfluß von Luftsauerstoff zum Dimer 82. In der Charakterisierung sind nur Daten aufgeführt, die zweifelsfrei 68 zuzuordnen sind.

¹H-NMR (CD₃OD): δ = 2.10 (s, 6H, 14/16-H); 2.30 (s, 3H, 15-H); 4.42 (s, 2H, C-7); 6.98 (s, 2H, 10/12-H); 7.20 (d, ³J = 6.0 Hz, 1H, 5-H); 8.60 (d, ³J = 6.0, 1H, 6-H); 9.21 (s, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (CD₃OD): δ = 20.25 (q, C-14/16); 21.06 (q, C-15); 37.55 (t, C-7); 126.43 (d, C-5); 130.55 (d, C-10/12); 130.59 (s, C-8); 133.44 (s, C-4); 138.35 (s, C-11); 139.02 (s, C-9/13); 142.70 (d, C-6); 146.13 (d, C-2); 165.03 (s, C-3).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3424 cm⁻¹ (s); 3424 (s); 3021 (m); 3009 (m); 2967 (m); 2938 (s); 2917 (s); 2856 (m); 2729 (m); 2068 (w); 2051 (w); 1619 (s); 1579 (m); 1561 (w); 1484 (s); 1483 (s); 1410 (m); 1382 (w); 1295 (w); 1271 (w); 1227 (w); 1088 (w); 1033 (m); 876 (w); 854 (m); 814 (m); 724 (w); 696 (w); 686 (w); 610 (w); 541 (m); 514 (w); 432 (w).

C ₃₀ H ₃₂ N ₂ Se ₂ (578.5)	ber.:	C 62.07	H 5.90	N 4.83
	gef.:	C 61.84	H 5.52	N 4.77

Bis[4-(2,4,6-trimethylbenzyl)-pyridin-3-yl]-diselenid (82):

Schmp. 175–176 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.10 (s, 12H, 14/16-H); 2.31 (s, 6H, 15-H); 4.15 (s, 4H, 7-H); 6.75 (d, ³J = 5.1 Hz, 2H, 5-H); 6.93 (s, 4H, 10/12-H); 8.35 (d, ³J = 5.1, 2H, 6-H); 8.82 (s, 2H, 2-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.08 (q, C-14/16); 20.98 (q, C-15); 35.38 (t, C-7); 123.47 (d, C-5); 128.98 (s, C-8); 129.45 (d, C-10/12); 129.98 (s, C-4); 137.00 (s, C-9/13); 137.33 (s, C-11); 146.57 (d, C-6); 149.65 (d, C-2); 155.28 (s, C-3).

EI-MS: m/z (%) = 580 (20; M⁺ ^{80, 80}Se); 290 (100); 288 (60); 210 (18); 209 (20); 208 (14); 195 (22); 194 (31).

M⁺-Isotopenmuster ber.: 584 (3); 583 (9); 582 (36); 581 (30); 580 (100; M⁺ ^{80, 80}Se und M⁺ ^{78, 82}Se); 579 (36); 578 (92; M⁺ ^{78, 80}Se und M⁺ ^{76, 82}Se); 577 (40); 576 (54; M⁺ ^{78, 78}Se, M⁺ ^{76, 80}Se und M⁺ ^{74, 82}Se); 575 (18); 574 (20); 573 (4); 572 (3); 571 (1). *gef.:* 584 (3); 583 (10); 582 (32); 581 (20); 580 (100); 579 (36); 578 (95); 576 (56); 575 (20); 574 (23); 573 (6); 572 (5); 571 (1).

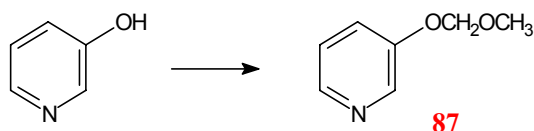
UV/Vis (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 206 nm (4.85); 214 (sh, 4.23); 220 (sh, 4.58); 248 (4.23); 270 (sh, 4.08); 276 (sh, 4.01); 284 (sh, 3.87); 342 (2.97).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3450 cm^{-1} (w); 3425 (w); 3025 (m); 3002 (m); 2967 (s); 2940 (s); 2915 (s); 2859 (m); 2858 (m); 2775 (w); 2730 (w); 1612 (m); 1534 (w); 14846 (s); 1464 (s); 1442 (s); 1415 (m); 1390 (s); 1378 (m); 1203 (w); 1088 (m); 1021 (m); 883 (w); 849 (vs); 823 (m); 715 (s); 609 (s); 517 (w); 508 (w); 423 (w).

$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Se}_2$ (578.5)	ber.:	C 62.29	H 5.58	N 4.84
	gef.:	C 61.94	H 5.39	N 4.93

7.6 Von 3-Methoxymethoxy-pyridin ausgehende Synthesen

3-Methoxymethoxy-pyridin (**87**)^[87, 88]



Variante I: Zu einer Suspension von 19.0 g (0.20 mol) 3-Hydroxy-pyridin in 250 mL THF werden unter Eiskühlung 5.3 g (0.22 mol) NaH gegeben. Die Suspension wird zur Vervollständigung der Salzbildung 3 h gerührt. Anschließend werden unter Eiskühlung 16.7 ml (0.22 mol) Chlormethylmethylether zugetropft. Die Suspension wird 2 h bei Raumtemp. gerührt unter Kühlung mit H_2O hydrolysiert und eingeeengt. Der Rückstand wird in 50 mL 2 M NaOH aufgenommen und mit 4×50 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Trocknen über K_2CO_3 , Entfernen des Lösungsmittels und Vakuumdestillation (70 °C/0.2 mbar) erhält man **87** als farblose Flüssigkeit, die bei längerem Stehen dunkel wird. Ausb.: 13.7 g (0.01 mol; 49 %).

Variante II : Zu einer Lösung von 40.9 g (0.43 mol) 3-Hydroxy-pyridin und 66.5 mL (0.48 mol) Triethylamin in 300 mL CH_2Cl_2 werden unter Kühlung 30.4 mL (0.40 mol) Chlormethylmethylether getropft. Nach 2 h Erhitzen unter Rückfluß wird das CH_2Cl_2 abdestilliert. Der Rückstand wird in Et_2O aufgenommen, filtriert und vom den leichtflüchtigen Bestandteile befreit. Das Rohprodukt wird durch Vakuumdestillation gereinigt. Ausb. 32.29 g (0.23 mol; 58 %).

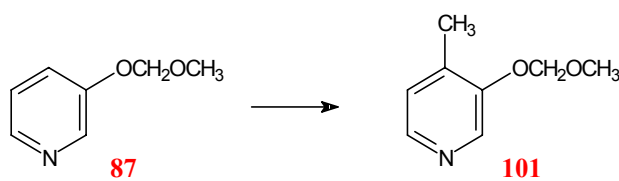
Variante III: (Unter Verzicht auf den giftigen, krebserregenden und leichtflüchtigen Chlormethylmethylether nach Yardley und Fletcher^[155]) 3.8 g (40.0 mmol) 3-Hydroxypyridin, 16.0 mL (190.8 mmol) Dimethoxymethan, 90 mL CH_2Cl_2 und 0.040 g *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat werden unter Schutzgas in einem 250 mL-Rundkolben mit Soxhlet-Extraktor, der mit 40 g Molekularsieb 4 Å befüllt ist, 24 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wird auf

Raumtemperatur abgekühlt, mit 0.5 mL Triethylamin versetzt und je zweimal mit je 50 mL 2 M NaOH, H₂O und ges. NaCl gewaschen. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet, und vom Lösungsmittel befreit. *Die Rohausbeute liegt unter 10 %. Auf eine weitere Aufarbeitung und Untersuchung wurde daher verzichtet.*

¹H-NMR (CDCl₃), 200 MHz: δ = 3.47 (s, 3H, OCH₃); 5.19 (s, 2H, OCH₂O); 7.20 (dd, ³J₄₅ = 8.4 Hz, ³J₆₅ = 4.7, 1H, 5-H); 7.37 (ddd, ³J₅₄ = 8.4, ⁴J₂₄ = 2.8, ⁴J₆₄ = 1.4, 1H, 4-H); 8.26 (dd, ³J₅₆ = 4.7, ⁴J₄₆ = 1.4, 1H, 6-H); 8.41 (d, ⁴J₄₂ = 2.8, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 55.82 (q, OCH₃); 94.36 (t, OCH₂O); 122.65 (d, C-4); 123.55 (d, C-5); 139.38 (d, C-2); 142.89 (d, C-6); 153.28 (s, C-3).

3-Methoxymethoxy-4-methyl-pyridin (**101**)



Zu einer Lösung von 8.0 g (57.5 mmol) **87** in 250 mL THF werden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 57.5 mmol *t*-BuLi (57.0 mL 0.9 M in *n*-Pentan) gegeben. Nach 30 min Rühren bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden 3.6 mL (57.5 mmol) CH₃I zugegeben. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemp. erwärmt (ca 2.5 h) und mit 100 mL H₂O versetzt. Nach Phasentrennung, Extraktion der wäßrigen Phase mit 3 × 50 mL CH₂Cl₂, Trocknen der vereinigten organischen Phasen über K₂CO₃ und Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt im Vakuum destilliert. Ausb. 7.41 g (48.4 mmol, 84 %). Sdp. $5\text{ }^{\circ}\text{C}/0.1\text{ mbar}$.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.25 (s, 3H, CH₃); 3.50 (s, 3H, OCH₃); 5.23 (s, 2H, OCH₂O); 7.07 (d, ³J = 4.8 Hz, 1H, 5-H); 8.16 (d, ³J = 4.8, 1H, 6-H); 8.37 (s, 1H, 2-H).

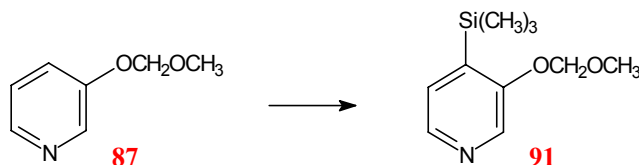
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15.58 (q, CH₃); 56.08 (q, OCH₃); 94.89 (t, OCH₂O); 125.45 (d, C-5); 136.19 (s, C-4); 136.38 (d, C-2); 143.24 (d, C-6); 152.36 (s, C-3).

EI-MS: m/z (%) = 153 (100; M⁺); 123 (8); 122 (8); 109 (2) 108 (2); 92 (14); 45 (98).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 204 nm (3.76); 214 (3.74); 270 (3.51); 278 (sh, 3.39); 294 (sh, 1.95).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3406 cm^{-1} (w); 3046 (w); 2957 (m); 2930 (m); 2907 (m); 2828 (w); 2070 (w); 2005 (w); 1597 (w); 1570 (w); 1500 (s); 1467 (w); 1444 (w); 1422 (m); 1402 (m); 1311 (m); 1255 (s); 1214 (m); 1193 (s); 1150 (s); 1087 (s); 1065 (s); 994 (s); 923 (m); 831 (m); 730 (w).

3-Methoxymethoxy-4-(trimethylsilyl)-pyridin (**91**)



Eine Lösung von 4.0 g (28.8 mmol) **87** in 60 mL THF werden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 28.8 mmol *t*-BuLi (36.0 mL 0.8 M in *n*-Pentan) versetzt, 20 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, mit 3.6 mL (28.8 mmol) Chlortrimethylsilan versetzt und auf Raumtemp. erwärmt (ca. 2 h). Nach Quenchen mit 60 mL H_2O , Phasentrennung, Extraktion der wäßrigen Phase mit $3 \times 40\text{ mL CH}_2\text{Cl}_2$, Trocknen der vereinigten organischen Phasen über K_2CO_3 und Entfernen des Lösungsmittels wird **91** aus 6.6 g rohen Öls durch Vakuumdestillation erhalten. Ausb. 5.2 g (24.7 mmol, 85 %). Sdp. $80\text{ }^{\circ}\text{C}/0.01\text{ mbar}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.20 (s, 9H, SiCH_3); 3.37 (s, 3H, OCH_3); 5.12 (s, 2H, OCH_2O); 7.15 (d, 3J = 4.5 Hz, 1H, 5-H); 8.14 (d, 3J = 4.5, 1H, 6-H); 8.29 (s, 1H, 2-H).

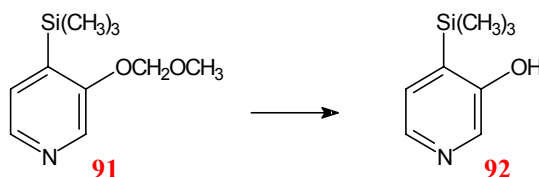
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = -1.60 (q, SiCH_3); 56.11 (q, OCH_3); 94.09 (t, OCH_2O); 128.77 (d, C-5); 134.83 (d, C-2); 137.34 (s, C-4); 142.75 (d, C-6); 157.82 (s, C-3).

EI-MS: m/z (%) = 211 (22; M^+); 210 (34); 196 (14); 166 (22); 137 (15; M); 136 (18); 45 (100; CH_2OCH_3 -Kation).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 204 nm (4.10), 216 (3.82); 252 (sh, 3.11); 260 (sh, 3.25); 282 (3.63); 290 (sh, 3.49); 304 (sh, 2.47).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3424 cm^{-1} (w); 3419 (w); 3407 (w); 3045 (w); 2996 (w); 2957 (m); 2902 (m); 2827 (w); 1579 (w); 1532 (w); 1481 (m); 1419 (m); 1397 (m); 1287 (m); 1261 (m); 1247 (m); 1232 (s); 1197 (m); 1153 (s); 1087 (s); 1062 (m); 995 (s); 924 (m); 844 (s); 732 (m); 622 (m).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{Si}$ (211.3)	ber.:	C 56.83	H 8.11	N 6.63
	gef.:	C 56.67	H 8.12	N 6.88

4-(Trimethylsilyl)-pyridin-3-ol (**92**)

In einer Lösung aus 15 mL MeOH und 1 mL 12 M HCl werden 1.72 g (8.13 mmol) **91** 20 min unter Rückfluß erhitzt. Nach destillativer Entfernung des MeOH und Zugabe von 20 mL Wasser wird die Lösung mit Na₂CO₃ basisch gemacht. Extraktion mit 3 × 30 mL CH₂Cl₂, Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels liefert einen grauen Feststoff, der aus CH₂Cl₂ umkristallisiert wird. Ausb. 0.83 g (4.97 mmol; 61 %). Schmp. 157 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.35 (s, 9H, SiCH₃); 7.32 (d, ³J = 4.6 Hz, 1H, 5-H); 8.02 (d, ³J = 4.6, 1H, 6-H); 8.23 (s, 1H, 2-H).

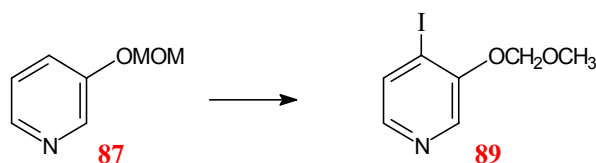
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -1.79 (q, SiCH₃); 129.87 (d, C-5); 134.72 (d, C-2); 137.63 (s, C-4); 138.21 (d, C-6); 160.12 (s, C-3).

EI-MS: *m/z* (%) = 167 (41; M⁺); 152 (100; M⁺ - CH₃); 151 (76); 136 (22); 134 (32); 125 (35); 99 (18); 75 (30); 45 (22).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ε) = 204 nm (4.15); 212 (sh, 3.78); 218 (sh, 3.73); 258 (sh, 3.04); 264 (sh, 3.11); 288 (3.69); 296 (sh, 3.58); 306 (sh, 2.69); 310 (sh, 2.18).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3448 cm⁻¹ (w); 3062 (m); 3038 (m); 3020 (m); 2975 (m); 2954 (m); 2897 (m); 2851 (m); 2848 (m); 2844 (m); 2686 (m); 2575 (m); 2570 (m); 2539 (m); 2459 (m); 2083 (w), 1901 (w); 1868 (w), 1852 (w); 1832 (w), 1799 (w); 1776 (w), 1729 (w); 1593 (m); 1547 (m); 1416 (s); 1378 (m); 1294 (s); 1245 (s); 1238 (s); 1171 (m); 1095 (s); 1070 (m); 923 (w); 902 (w); 845 (s); 828 (s); 771 (w), 753 (w); 731 (m); 625 (m); 499 (w), 453 (w).

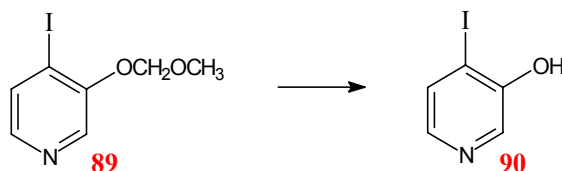
C ₈ H ₁₃ NOSi (167.3)	ber.:	C 57.44	H 7.83	N 8.37
	gef.:	C 57.15	H 7.81	N 8.36

4-Iod-3-methoxymethoxy-pyridin (**89**)^[87, 88]

Herstellung in Anlehnung an Winkle und Ronald^[87, 88]. Die spektroskopischen Daten (Schmp, ¹H-NMR, IR) stimmen mit der Literatur überein. **89** ist thermisch instabil, die Aufarbeitung erfolgt entsprechend rasch und bei möglichst niedrigen Temperaturen (< 40 °C). Kristalle von **89** werden mit der Zeit braun. Zu einer Lösung von 3.0 g (21.6 mmol) 3-Methoxymethoxy-pyridin in 70 mL THF werden bei –78° C 19.6 mL *t*-BuLi (1.1 M in *n*-Pentan) gegeben. Nach 20 min Rühren wird unter Kühlung eine Lösung von 5.5 g (21.6 mmol) I₂ in 30 mL THF zugegeben, langsam (ca. 1 h) erwärmt und die Reaktionsmischung durch Zugabe einer wäßrigen Na₂SO₃ entfärbt. Nach Phasentrennung, Extraktion der organischen Phase mit 3 × 30 mL CH₂Cl₂, Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein Öl, das durch Säulenchromatographie (SiO/Et₂O; R_f = 0.4) und Umkristallisation aus Et₂O/*n*-Pentan gereinigt wird. Ausb. 4.7 g (17.6 mmol; 81 %, Lit.^[87, 88]: 90 %). Schmp. 63–65 °C.

¹H-NMR (CDCl₃), 200 MHz: δ = 3.49 (s, 3H, OCH₃); 5.24 (s, 2H, OCH₂O); 7.68 (d, ³J = 5.0 Hz, 1H, 5-H); 7.87 (d, ³J = 5.0, 1H, 6-H); 8.28 (s, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (CDCl₃), 50 MHz: δ = 56.61 (q, OCH₃); 95.41 (t, OCH₂O); 98.21 (s, C-4); 134.18 (d, C-5); 136.90 (d, C-2); 143.86 (d, C-6); 153.33 (s, C-3).

4-Iod-pyridin-3-ol (**90**)

In 20 mL MeOH und 1 mL 12 M HCl werden 0.57 g (2.15 mmol) **89** 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird zum Neutralisieren und Trocknen mit K₂CO₃ versetzt. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels wird **90** mit CHCl₃ aus dem Rückstand extrahiert und aus CHCl₃/*n*-Hexan (1:1) umkristallisiert. Ausb. 0.30 g (1.37 mmol, 64 %). Schmp. 137 °C.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 7.68 (d, 3J = 5.0 Hz, 1H, 6-H); 7.73 (d, 3J = 5.0, 1H, 5-H); 8.08 (s, 1H, 2-H); 10.78 (s, 1H, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 95.11 (s, C-4); 133.69 (d, C-5); 136.39 (d, C-2); 140.96 (d, C-6); 154.05 (s, C-3).

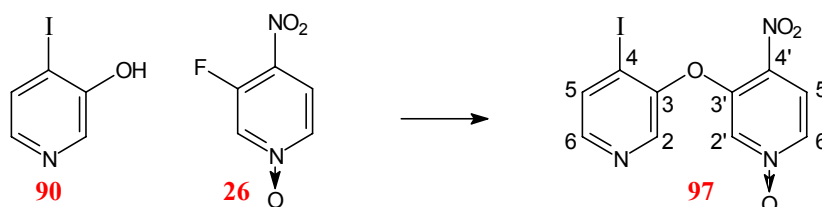
EI-MS: m/z (%) = 221 (100; M^+); 127 (2); 94 (22).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 206 nm (4.21); 238 (3.81); 286 (3.70); 294 (sh, 3.63); 308 (sh, 2.86).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3454 cm^{-1} (w); 3061 (m); 3033 (m); 2856 (m); 2777 (m); 2774 (m); 2734 (m); 2700 (m); 2647 (m); 2582 (m); 2551 (m); 2472 (m); 2426 (m); 2420 (m); 1866 (w); 1733 (w); 1714 (w); 1685 (w); 1674 (w); 1666 (w); 1658 (w); 1644 (w); 1638 (w); 1565 (vs); 1438 (vs); 1313 (vs); 1238 (s); 1064 (s); 1051 (m); 847 (w); 809 (s); 666 (s); 572 (m); 502 (w).

$\text{C}_5\text{H}_4\text{INO}$ (221.0)	ber.:	C 27.17	H 1.82	N 6.34
	gef.:	C 26.94	H 1.77	N 6.10

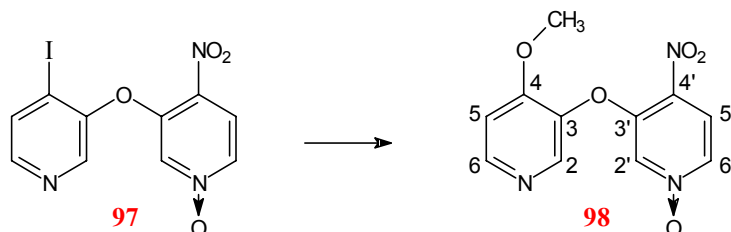
4-Iod-pyrid-3-yl-4'-nitro-1'-oxy-pyrid-3-yl-ether (**97**)



0.270 g (1.220 mmol) **90** und 0.232 g (2.470 mmol) **26** werden in 5 mL Pyridin 24 h gerührt. Die braune Reaktionslösung wird mit Et_2O versetzt. Der Niederschlag wird mehrfach aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 0.015 g (0.042 mmol, 3 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.67 (d, 4J = 1.8 Hz, 1H; 2'-H); 7.91 (d, 3J = 5.0 Hz, 1H; 5-H); 8.00 (dd, 3J = 7.1, 4J = 1.8, 1H, 6'-H); 8.08 (d, 3J = 7.1, 1H; 5'-H); 8.22 (d, 3J = 5.0, 1H, 6-H); 8.36 (s, 1H, 2-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 100.05 (C-4); 122.36 (C-5); 130.95 (C-2'); 134.97 (C-5'); 135.19 (C-6'); 141.79 (C-2); (148.12 C-6), 148.80 (C-3'); 150.95 (C-3).

4-Methoxy-4'-nitro-3,3'-bispyridin-1'-oxid (**98**)

0.010 g (0.028 mmol) **97** werden in 15 mL MeOH aufgenommen. Nach Verdunsten des MeOH im Laufe von mehreren Wochen bei Raumtemp. erhält man einen gelblichen Feststoff Ausb.: 0.007 g (0.028 mmol; 100 %). Schmp.: 135 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.32 (s, 3H, OCH_3); 7.30 (d, 3J = 4.8 Hz, 1H, 5-H); 7.70 (d, 4J = 1.8, 1H, 2'-H); 7.97 (dd, 3J = 7.2, 4J = 1.8, 1H, 6'-H); 8.04 (d, 3J = 7.2, 1H, 5'-H); 8.33 (s, 1H, 2-H); 8.46 (d, 3J = 4.8, 1H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 15.51 (t, OCH_3); 122.52 (d, C-5'), 126.83 (d, C-5); 130.79 (d, C-2'); 134.58 (d, C-6'); 139.25 (s, C-4); 141.63 (d, C-2), 148.06 (d, C-6); 149.13 (s), 149.86 (s) C-3 und C-3'.

EI-MS: m/z (%) = 247 (100; $\text{M}^+ - \text{O}$); 217 (62); 200 (17); 184 (10); 140 (24); 108 (24); 96 (26); 80 (80); 65 (35); 53 (38).

UV/VIS (MeOH): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 206 nm (4.33); 222 (sh; 4.07); 230 (3.90); 234 (sh; 3.96); 240 (sh; 4.29); 260 (3.94); 328 (4.02).

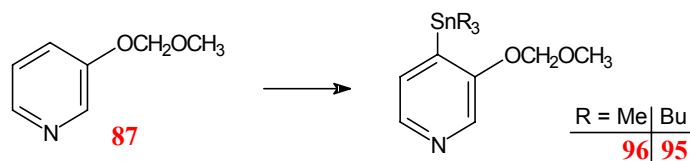
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3449 cm^{-1} (w); 3425 (w); 3113 (w); 3067 (w); 3014 (w); 2966 (w); 2962 (w); 2952 (w); 2927 (w); 1606 (s); 2570 (s); 1559 (m); 1536 (w); 1495 (s, NO_2); 1471 (s); 1450 (w); 1431 (w); 1418 (m); 1383 (w); 1345 (m); 1319 (vs, NO_2); 1297 (s); 1259 (m); 1242 (s); 1208 (s); 1189 (m); 1156 (m); 1151 (m); 1092 (s); 1064 (w); 1040 (w); 1002 (w); 878 (w); 863 (w); 850 (w); 828 (m); 785 (w); 749 (m); 668 (w); 640 (m); 543 (w); 468 (m).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4$ (247.2) entspricht $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5$ (263.2 = $\text{M}^+ - \text{O}$.)

Hochauflösung: ber.: 247.0593 gef.: 247.0590

Der Verlust von Sauerstoff im Massenspektrum ist für die 4-Nitropyridin-1-oxide üblich. Daß es sich dennoch um ein Pyridin-1-oxid handelt, geht deutlich aus den Kopplungskonstanten (3J = 7.2 Hz und 4J = 1.8 Hz) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum hervor.

3-Methoxymethoxy-4-(butylstannyl)-pyridin (**95**) und 3-Methoxymethoxy-4-(methylstannyl)-pyridin (**96**)



Zu einer Lösung von 3.2 g (23.2 mmol) **87** in 50 mL THF werden bei -78°C 23.2 mmol (*t*-BuLi 15.5 ml 1.5 M in *n*-Hexan) gegeben. Es wird 30 min bei -80°C gerührt, und mit 4.71 g (23.6 mmol) Trimethylzinnchlorid bzw. 3.35 g (23.6 mmol) Tributylzinnchlorid (90 %) versetzt und auf Raumtemp. erwärmt (ca 1 h). Nach Zugabe von 40 mL H_2O , Phasentrennung, Extraktion der wäßrigen Phase mit $3 \times 50\text{ mL CH}_2\text{Cl}_2$, Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 und Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein leicht gelbliches Öl mit einem Produktgehalt von ca. 90 % (^1H -NMR) aus dem **96** durch Vakuumdestillation bzw. **95** dickschichtchromatographisch ($\text{SiO}_2/\text{Et}_2\text{O}$; $R_f = 0.7$) abgetrennt wird. Ausb. **95** (R = Butyl): 9.30 g (21.7 mmol; 92 %), **96** (R = CH_3): 4.95 g (16.4 mmol; 71 %).

3-Methoxymethoxy-4-(butylstannyl)-pyridin (95**):**

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.87$ (t, $^3J = 7.3\text{ Hz}$, 9H, $-\text{CH}_3$); 1.00–1.17 (m, 6H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.20–1.38 (m, 6H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$); 1.43–1.64 (m, 6H, SnCH_2); 3.47 (s, 3H, OCH_3); 5.18 (s, 2H, OCH_2O); 7.29 (d, $^3J = 4.4$, 1H, 5-H); 8.21 (d, $^3J = 4.4$, 1H, 6-H); 8.37 (s, 1H, 2-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 9.83$ (t, SnCH_2); 13.61 (q, CH_3); 27.23 (t, CH_2CH_3); 28.98 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 56.03 (d, OCH_3); 94.41 (t, OCH_2O); 131.62 (d, C-5); 134.16 (d, C-2); 141.08 (s, C-4); 142.77 (d, C-6); 158.49 (s, C-3).

EI-MS: m/z (%) = 429 (<1; $\text{M}^+ {}^{120}\text{Sn}$); 372 (22; $\text{M}^+ {}^{120}\text{Sn} - \text{Butyl}$); 291 (37); 269 (100; $\text{M}^+ {}^{120}\text{Sn} - \text{CH}_2\text{OCH}_3 - 2\text{Butyl} + \text{H}$); 235 (32); 213 (40); 175 (56); 155 (36); 121 (26); 57 (34 *t*-Bu); 45 (8; CH_2OCH_3).

($\text{M}^+ - \text{Butyl}$)-Isotopenmuster: 368 (9; ^{116}Sn); 369 (6; ^{117}Sn); 370 (18; ^{118}Sn); 371 (9; ^{119}Sn); 372 (22; ^{120}Sn); 373 (5); 374 (5; ^{122}Sn); 376 (5; ^{124}Sn).

3-Methoxymethoxy-4-(trimethylstannyl)-pyridin (96**):**

Sdp.: $120^{\circ}\text{C}/0.1\text{ mbar }^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.33 (s, 9H, SnCH_3); 3.48 (s, 3H, OCH_3); 5.21 (s, 2H, OCH_2O); 7.31 (d, 3J = 4,4 Hz, 1H, 5-H); 8.24 (d, 3J = 4.4, 1H, 6-H); 8.37 (s, 1H, 2-H).

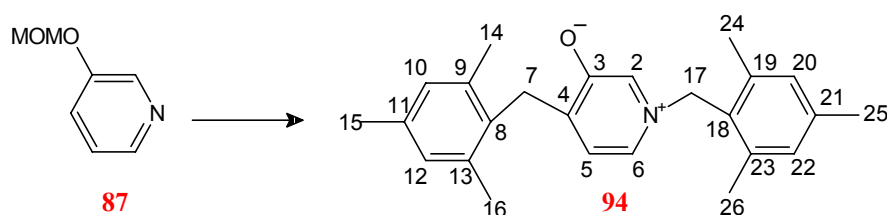
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = -9,30 (q, SnCH_3); 56.07 (q, OCH_3); 94.31 (t, OCH_2O); 130.88 (d, C-5); 134.29 (d, C-2); 140.82 (s, C-4); 142.81 (d, C-6); 158.16 (s, C-3).

EI-MS: m/z (%) = 303 (<1; $\text{M}^+ {}^{120}\text{Sn}$); 288 (100; $\text{M}^+ {}^{120}\text{Sn} - \text{CH}_3$); 258 (24); 228 (22); 181 (10); 151 (14); 135 (17); 57 (18); 45 (94).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 192 nm (4.48); 200 (sh, 4.38); 208 (sh, 4.10); 214 (sh, 3.95); 276 (3.51).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3039 cm^{-1} (w); 2979 (w); 2956 (m); 2907 (m); 2827 (w); 1567 (w); 1537 (w); 1475 (s); 1415 (m); 1397 (s); 1306 (w); 1284 (m); 1232 (s); 1199 (s); 1187 (s); 1152 (vs); 1085 (s); 1063 (m); 1053 (s); 995 (vs); 924 (m); 832 (m); 774 (s); 709 (w).

1,4-Bis-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-pyridinium-3-olat (**94**)



Zu einer Lösung von 4.0 g (28.8 mmol) **87** in 400 mL THF werden bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 28.8 mmol $t\text{-BuLi}$ (36.0 mL 0.8 M in $n\text{-Pentan}$) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 30 min gerührt und mit einer auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Suspension von 5.3 g (31.6 mmol) 2,4,6-Trimethylbenzylchlorid in 30 mL THF versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. (ca. 3 h), Zugabe von 60 mL H_2O , Phasentrennung, Extraktion der wässrigen Phase mit $3 \times 30\text{ mL CH}_2\text{Cl}_2$, Trocknen der vereinigten organischen Phasen über K_2CO_3 und Entfernen der flüchtigen Bestandteile wird ein rötliches Öl erhalten, aus dem **94** säulenchromatographisch (SiO_2 , MeOH/CHCl_3 9:1; R_f = 0.7) abgetrennt wird. Ausb. 2.38 g (6.48 mmol; 23 %). Schmp. $230\text{ }^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.12 (s, 6H) und 2.21 (s, 6H, 14/16-H, 24/26-H); 2.27 (s, 3H) und 2.29 (s, 3H, 15-H, 25-H); 4.01 (s, 2H, 7-H); 5.26 (s, 2H, 17-H); 6.42 (d, 3J = 5.8 Hz, 1H, 5-H); 6.69 (dd, 3J = 5.8, 4J = 1.8, 1H, 6-H); 6.87 (s, 2H) und 6.92 (s, 2H, 10/12-H, 20/22-H); 7.31 (d, 4J = 1.8, 1H, 2-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 19.69 (q) und 19.93 (q, C-14/16, C-24/26); 20.89 (q) und 21.03 (q, C-15, C-25); 29.94 (t, C-7); 56.71 (t, C-17); 120.23 (d, C-2); 123.08 (d, C-5); 125.25 (s, C-21); 128.86 (d, C-20/22); 129.62 (d, C-6); 129.92 (d, C-10/12); 132.28 (s, C-8); 135.87 (s, C-11); 137.25 (s, C-9/13); 138.54 (s, C-19/23); 140.11 (s, C-4); 148.38 (s, C-18); 168.84 (s, C-3).

^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz; **94** (als Hydrochlorid): δ = 2.08 (s, 6H) und 2.23 (s, 6H, 14/16-H, 24/26-H); 2.26 (s, 3H) und 2.29 (s, 3H, 15-H, 25-H); 4.10 (s, 2H, 7-H); 5.64 (s, 2H, 17-H); 6.77 (d, 3J = 6.1 Hz, 1H, 5-H); 6.88 (s, 2H) und 6.96 (s, 2H, 10/12-H, 20/22-H); 7.22 (d, 3J = 6.1, 1H, 6-H); 9.48 (s, 1H, 2-H).

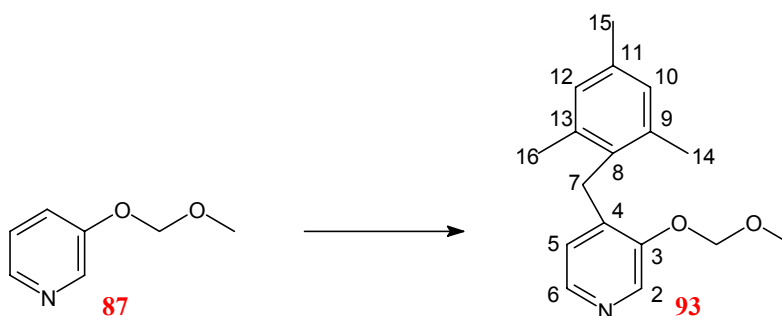
EI-MS: m/z (%) = 359 (42; M^+); 342 (6); 226 (18); 210 (4%); 133 (100; Trimethylbenzylkation); 120 (6).

UV/VIS (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 204 nm (4.73); 220 (4.62); 260 (3.91); 304 (sh, 3.53); 310 (sh, 3.67); 328 (3.90); 360 (sh, 2.92).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3423 cm^{-1} (m); 3419 (m); 3032 (w); 3029 (w); 2994 (m); 2971 (m); 2944 (m); 2918 (s); 2859 (w); 1612 (s); 1588 (s); 1544 (s); 1515 (vs); 1475 (s); 1459 (s); 1379 (m); 1338 (s); 1108 (s); 855 (m); 836 (m); 702 (m); 598 (w); 574 (w); 543 (w); 532 (w); 501 (w); 466 (w); 439 (w).

$\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{NO}$ (359.5)	ber.:	C 83.52	H 8.13	N 3.90
	gef.:	C 83.22	H 8.10	N 3.65

3-Methoxy-methoxy-4-(2',4',6'-trimethyl-benzyl)-pyridin (**93**)



Zu einer Lösung von 3.00 g (19.6 mmol) **87** in 150 mL THF werden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 13.1 mL $t\text{-BuLi}$ (1.5 M in $n\text{-Pentan}$) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 30 min gerührt und mit einer auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Suspension von 4.17 g (19.6 mmol) 2,4,6-Trimethylbenzylbromid in 50 mL THF versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. (ca. 2 h) wird das Lösungsmittel abdestilliert. Der

Rückstand wird in 80 mL Wasser und 50 mL CH₂Cl₂ aufgenommen. Nach Phasentrennung, Extraktion mit 3 × 30 mL CH₂Cl₂, Trocknen der vereinigten organischen Phasen über K₂CO₃ und Entfernen des Lösungsmittels wird der allmählich kristallisierende Rückstand säulenchromatographisch (SiO₂/Et₂O; R_f: 0.4) gereinigt. Man erhält einen farblosen Feststoff. Ausbeute: 3.54 g (13 mmol; 67 %). Schmp. 65 °C. Sdp. 101 °C/0.1 mbar.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.14 (s, 6 H, 14/16-H); 2.30 (s, 3 H, 15-H); 3.56 (s, 3 H, -OCH₃); 3.96 (s, 2 H, 7-H); 5.32 (s, 2 H, OCH₂O); 6.49 (d, ³J = 4.9 Hz, 1 H, 5-H); 6.91 (s, 2 H, 10/12-H); 8.06 (d, ³J = 4.9, 1 H, 6-H); 8.41 (s, 1 H, 2-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.85 (q, C-14/16); 20.91 (q, C-15); 28.06 (t, C-7); 56.32 (q, -OCH₃); 94.95 (t, OCH₂O); 122.53 (d, C-5); 129.02 (d, C-10/12); 131.62 (s, C-8); 135.89 (d, C-2); 136.17 (s, C-11); 137.11 (s, C-9/13); 138.14 (s, C-4); 143.78 (d, C-6); 152.02 (s, C-3).

EI-MS: *m/z* (%) = 270 (13); 254 (58); 240 (24); 239 (38); 238 (56); 225 (30); 224 (100; M⁺ – 2H – OCH₃); 210 (32).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ε) = 206 nm (4.50); 214 (sh, 4.30); 218 (sh, 4.27); 222 (sh, 4.22); 270 (3.64); 276 (sh, 3.58); 278 (sh, 3.53).

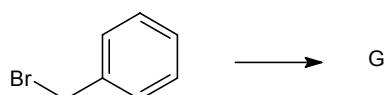
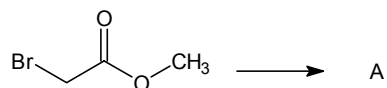
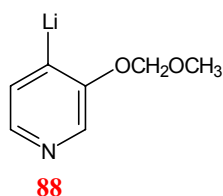
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3449 cm⁻¹ (w); 3425 (w); 3421 (w); 3063 (w); 3027 (w); 3002 (w); 2957 (m); 2934 (m); 2908 (m); 2856 (w); 2823 (w); 2792 (w); 2733 (w); 1612 (m); 1590 (m); 1561 (w); 1450 (s); 1482 (m); 1466 (w); 1438 (m); 1423 (s); 1403 (m); 1310 (w); 1291 (m); 1247 (s); 1231 (m); 1213 (m); 1203 (w); 1191 (s); 1156 (s); 1143 (m); 1135 (m); 1086 (s); 1063 (s); 1032 (w); 990 (vs); 968 (m); 956 (w); 920 (m); 907 (w); 866 (m); 836 (m); 615 (m); 504 (w).

C₁₇H₂₁NO₂ (271.4) ber.: C 75.25 H 7.80 N 5.16

gef.: C 75.47 H 7.84 N 5.04

Reaktionen von 3-Methoxymethoxy-4-lithio-pyridin (**88**) mit anderen Elektrophilen

Mit folgenden Elektrophilen wurden Substitutionsversuche mit dem Lithioorganyl **88** unternommen. Die Produkte wurden, außer bei dem Elektrophil Benzylbromid, ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht:



A) Elektrophil Bromethansäureethylester

Im Rohprodukt liegen das Edukt und ein nicht vollständig aufgeklärtes 3,4-disubstituiertes Pyridinderivat zu je ca. 50 % vor. Für das Entstehen des erwarteten Substitutionsproduktes gibt es keinen Hinweis.

¹H-NMR (CDCl₃), 200 MHz des Produktes: δ = 3.34 (s, 3H, OCH₃); 5.06 (s, 2H, OCH₂O); 7.36 (d, ³J = 5.0 Hz, 1H, 5-H); 7.96 (d, 1H; ³J = 5.0 Hz, 1H, 6-H); 8.33 (s, 1H, 2-H).

B) Elektrophil 1,1,1-Trifluor-2-bromethan:

Im Rohprodukt liegt neben dem Edukt eine unidentifizierte 3,4-disubstituierte Pyridinverbindung zu ca. 15 % vor, die möglicherweise das erwartete 3-Methoxymethoxy-4-(2,2,2-trifluor-ethyl)-pyridin (**115**) ist. Auf eine Isolierung und Identifizierung wurde verzichtet, weil diese Reaktion für die Darstellung einer genügenden Menge von **115** offensichtlich ungeeignet ist.

¹H-NMR (CDCl₃), 200 MHz des Produktes: δ = 7.35 (d, ³J = 5.1 Hz, 1H, 5-H); 7.95 (d, ³J = 5.1 Hz, 1H, 6-H); 8.30 (s, 1H, 2-H). Andere Peaks konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

C) Elektrophil Bromethan:

Neben ca. 50 % Edukt liegen nach dem Rohproduktspektrum ca. 40 % Produkt vor.

D) Elektrophil *p*-Toluolsulfonsäureethylester:

Zu einer Lösung von 3.00 g (21.6 mmol) **87** in 50 mL THF werden bei -78°C 21.6 mmol) *t*-BuLi (14.4 mL 1.5 M Lösung in *n*-Pentan) gegeben. Es wird 30 min gerührt und eine Lösung von 4.3 g (21.6 mmol) 4-Methyl-phenylsulfonsäureethylester in 30 mL THF zugetropft. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemp. erwärmt (ca. 2 h) und mit 100 mL H_2O versetzt. Nach Phasentrennung, Extraktion der wäßrigen Phase mit $3 \times 30\text{ mL CH}_2\text{Cl}_2$, Trocknen der vereinigten organischen Phasen über K_2CO_3 und Entfernen des Lösungsmittels erhält man eine orangefarbene Flüssigkeit, aus der dickschichtchromatographisch (SiO_2 , CH/EE 1:1) neben 2.1 g (15.3 mmol; 71 %) **87** ($R_f = 0.5$) 1.6 g (7.0 mmol; 65 %) 4-Propyl-phenylsulfonsäureethylester **116** ($R_f = 0.9$) abgetrennt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), 200 MHz: $\delta = 0.97$ (t, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.30 (t, 3H, OCH_2CH_3); 1.67 (q, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2.70 (q, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 4.10 (q, 2H, OCH_2CH_3); 7.34 (d, 2H, 3/5-H); 7.80 (d, 2H, 2/6-H).

E) Elektrophil 2,2-Dimethyl-iod-propan:

Kein Hinweis auf die Bildung eines 3,4-disubstituierten Pyridins. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes entspricht dem des Eduktes.

F) Elektrophil *t*-Butyliodid:

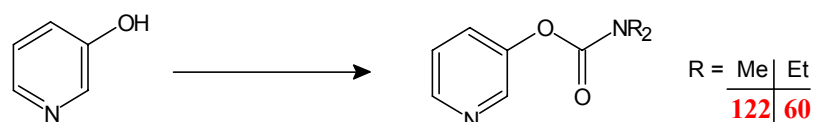
Kein Hinweis auf die Bildung eines 3,4-disubstituierten Pyridins. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes entspricht dem des Eduktes.

G) Elektrophil Benzylbromid:

Es entsteht als Hauptprodukt (27 %) *trans*-Stilben. Weitere Produkte entstehen in weit geringerem Maße und wurden nicht isoliert. Das erwartete 4-Benzyl-3-methoxymethoxy-pyridins wurde nicht gefunden und entsteht, falls überhaupt, in zu geringen Mengen, um diese Darstellungsweise präparativ zu nutzen.

7.7 Von *N,N*-Dialkylcarbamaten ausgehende Synthesen

3-Pyridyl-*N,N*-dimethylcarbammat (**122**) und 3-Pyridyl-*N,N*-diethylcarbammat (**60**)



3-Pyridyl-*N,N*-dimethylcarbammat (122):

Zu einer Lösung von 45.0 g (0.47 mol) 3-Hydroxy-pyridin und 72.2 mL (0.52 mol) Triethylamin in 300 mL wasserfreien CH₂Cl₂ werden bei 0° C langsam 50.9 g (0.47 mol) Dimethylcarbamoylchlorid getropft. Die Reaktionsmischung wird 12 h bei 23–25 °C und 10 h unter Rückfluß gerührt. Nach Zugabe von 200 ml Wasser, Phasentrennung, Extraktion der wäßrigen Phase mit 4 × 50 mL CH₂Cl₂, Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ und Entfernen der leichtflüchtigen Bestandteile wird aus dem rötlichen Rohprodukt durch Vakuumdestillation **122** als farblose Flüssigkeit erhalten. Ausb. 74.8 g (0.45 mol; 95 %). Schmp. 15 °C. Sdp. 95° C/0.025 mbar.

¹H-NMR (CDCl₃), 200 MHz: δ = 2.99 (s, 3H, CH₃); 3.08 (s, 3H, CH₃); 7.29 (dd, ³J₄₅ = 8.3, ³J₆₅ = 4.7, 1H, 5-H); 7.48 (ddd, ³J₄₅ = 8.3 Hz, ⁴J₂₄ = 2.7, ⁴J₆₄ = 1.4, 1H, 4-H); 8.42 (dd, ³J₅₆ = 4.7, ⁴J₆₄ = 1.4, 1H, 6-H); 8.45 (d, ⁴J₂₄ = 2.7, 2H, 2-H).

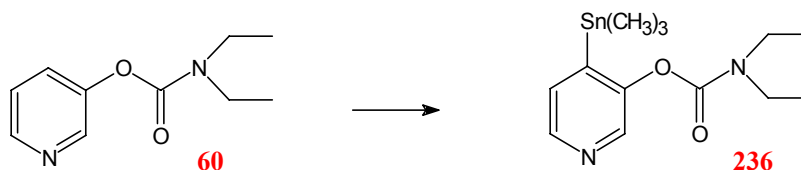
¹³C-NMR (CDCl₃), 50 MHz: δ = 35.99 (q, NCH₃); 36.28 (q, NCH₃); 123.26 (d, C-5); 128.88 (d, C-4); 143.19 (d, C-2); 145.74 (d, C-6); 147.77 (s, C-3); 153.61 (s, C=O).

3-Pyridyl-*N,N*-diethylcarbammat (60)^[105]:

Die Darstellung erfolgt analog zu der von **122**. Ausb. 93 %. Sdp. 90 °C/0.01 mbar.

¹H-NMR (CDCl₃), 200 MHz: δ = 1.21 (t, ³J = 7.1, 3H, CH₃); 1.26 (t, ³J = 7.1 Hz, 3H, CH₃); 3.39 (q, ³J = 7.1, 2H, CH₂); 3.45 (q, ³J = 7.1, 2H, CH₂); 7.30 (dd, ³J₄₅ = 8.3, ³J₆₅ = 4.7, 1H, 5-H); 7.53 (ddd, ³J₅₄ = 8.3, ⁴J₂₄ = 2.6, ⁴J₆₄ = 1.2, 1H, 4-H); 8.43 (dd, ³J₅₆ = 4.7, ⁴J₄₆ = 1.2, 1H, 6-H); 8.45 (d, ⁴J₄₂ = 2.6, 2H, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (CDCl₃), 50 MHz: δ = 13.08 (CH₃); 14.01 (CH₃); 41.82 (CH₂); 42.22 (CH₂); 123.45 (C-5); 129.14 (C-4); 143.39 (C-2); 145.88 (C-6); 148.00 (C-3); 155.23 (C=O).

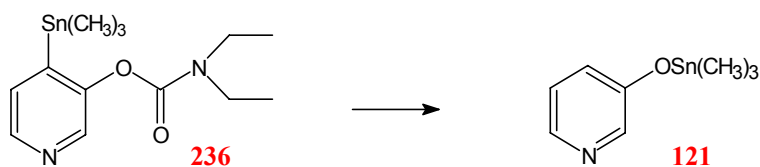
4-(Trimethylstannyl)-pyridin-3-yl-*N,N*-diethylcarbammat (236)^[105]

Zu einer Lösung von 1.8 mL (11.8 mmol) TMEDA in 50 mL THF werden bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 10.3 mmol *sec*-BuLi (7.9 mL 1.3 M in *n*-Hexan/CH) gegeben. Nach 10 min werden bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2.0 g (10.3 mmol) **60** zugegeben. Es wird 30 min bei unveränderter Temperatur gerührt, wobei aus der leuchtend gelben Lösung eine feindisperse Suspension wird, die mit 2.1 g (10.3 mmol) Chlortrimethylstannan in 10 mL THF versetzt wird. Nach Erwärmen auf Raumtemp. (ca. 30 min), Zugabe von 40 mL H_2O , Phasentrennung, Extraktion der wäßrigen Phase mit $3 \times 30\text{ mL CH}_2\text{Cl}_2$, Trocknen der vereinigten organischen Phasen über K_2CO_3 und Entfernen der flüchtigen Bestandteile wird **236** aus dem gelblichen Rohprodukt durch Vakuumdestillation erhalten. Ausb. 2.98 g (8.34 mmol, 81 %; Lit.^[105] 82 %). Sdp. $130\text{--}134^{\circ}\text{C}/0.02\text{ mbar}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.22$ (s, 9H, SnCH_3); 1.08 (t, $^3J = 7.1\text{ Hz}$, 3H, CH_3); 1.15 (t, $^3J = 7.1$, 3H, CH_3); 3.27 (q, $^3J = 7.1$, 2H, CH_2); 3.34 (q, $^3J = 7.1$, 2H, CH_2); 7.28 (d, $^3J = 4.5$, 1H, 5-H); 8.16 (s, 1H, 2-H); 8.19 (d, $^3J = 4.5$, 1H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -9.43$ (q, SnCH_3); 12.91 (q, CH_3); 13.87 (q, CH_3); 41.48 (t, CH_2); 41.85 (t, CH_2); 130.67 (d, C-5); 142.38 (d) und 144.39 (d, C-2, C-6); 145.26 (d, C-4); 153.32 (d, C-3); 153.60 (q, C=O).

Trimethyl-pyridin-3-yl-oxy-stannan (**121**)



2.32 g (6.50 mmol) **236** wird mit 4.00 g NaOH in 40 mL MeOH 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wird mit 12 M HCl angesäuert, mit K_2CO_3 leicht basisch gemacht und mit $3 \times 30\text{ mL CH}_2\text{Cl}_2$ extrahiert. Das nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 und Entfernen des Lösungsmittels erhaltene grauweiße Rohprodukt wird aus MeOH umkristallisiert. Ausb. 0.721 g (2.79 mmol, 43 %). Schmp. $156\text{--}157\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 0.37$ (s, 9H, SnCH_3); 6.71 (dd, $^3J = 8.2\text{ Hz}$; $^4J = 1.7$, 1H, 4-H); 7.02 (dd, $^3J = 8.2$, $^3J = 4.5$, 1H; 5-H); 7.73 („s“ breit, 1H, 2-H); 7.79 („s“ breit, 1H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = -0.31$ (q, SnCH_3); 123.74 (d, C-4); 124.93 (d, C-5); 136.32 (d, C-2); 141.99 (d, C-6); 159.36 (s, C-3).

EL-MS: m/z (%) = 259 (26; M^+ ^{120}Sn); 244 (6); 229 (5); 214 (20); 165 ($^{120}\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ -Kation); 135 (15); 120 (6).

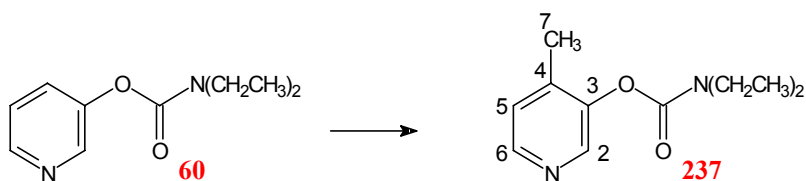
M^+ -Isotopenmuster: 263 (4; ^{124}Sn); 261 (4; ^{122}Sn); 259 (26; ^{120}Sn); 258 (16; ^{119}Sn); 257 (22; ^{118}Sn); 254 (7; ^{117}Sn); 255 (10; ^{116}Sn).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 204 nm (3.79); 218 (3.89); 280 (3.61).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3442 cm^{-1} (w); 3426 (w); 3059 (w); 3033 (w); 2989 (w); 2909 (w); 1581 (s); 1561 (s); 1481 (s); 1410 (s); 1312 (s); 1250 (w); 1195 (w); 1114 (w); 1053 (m); 794 (s); 775 (s); 701 (w); 574 (s); 548 (m); 539 (m); 515 (m).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NOSn}$ (257.9)	ber.:	C 37.26	H 5.08	N 5.43
	gef.:	C 37.21	H 5.25	N 5.25

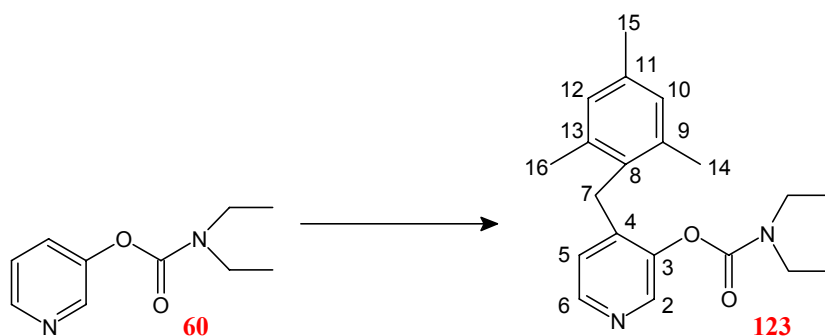
4-Methyl-3-pyridyl-*N,N*-diethylcarbamate (**237**)



Herstellung nach Miah und Snieckus^[105]. Rohausb. (^1H -NMR-Spektrum): 90 % (Lit.^[105] 83 %).

^1H -NMR (CDCl_3) 200 MHz: δ = 1.18–1.33 (m, 6H, CH_3); 2.25 (s, 3H; 7-H); 3.35–3.54 (m; 4H; CH_2); 7.16 (d, 3J = 4.9 Hz, 1H; 5-H); 8.32 (d, 3J = 4.9, 1H, 6-H); 8.33 (s, 1H, 2-H).

4-(2,4,6-Trimethyl-benzyl)-pyrid-3-yl-*N,N*-diethylcarbamate (**123**) und 1,2-Bis-mesityl-ethan (**38**)



Zu einer Lösung von 15.6 mL (0.105 mol) TMEDA und 0.100 mol *s*-BuLi (63.0 mL 1.6 M in CH) bzw. *n*-BuLi (63.0 mL 1.6 M in *n*-Hexan) in 400 mL THF werden 19.4 g (0.10 mol) **60** gegeben. Es wird 20 min bei -80°C gerührt, wobei sich ein weißer, feindisperser Feststoff bildet. Zu der Suspension wird eine auf -80°C gekühlte Suspension von 21.31 g (0.10 mol) Trimethylbenzylbromid in 100 mL THF gegeben. Die Reaktionsmischung wird über 3 h auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile, Aufnehmen des Rohproduktes in je 100 mL H_2O und Et_2O , Phasentrennung, Extraktion der wässrigen Phase mit $3 \times 100\text{ mL Et}_2\text{O}$, Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 und Entfernen der flüchtigen Bestandteile erhält man ein gelbes Öl, das direkt zur Schutzgruppenabspaltung eingesetzt werden kann. Eine analytische Probe wurde dickschichtchromatographisch ($\text{SiO}_2/\text{Et}_2\text{O}$; $R_f = 0.3$) abgetrennt und durch Vakuumkondensation gereinigt wird. Das Erstarren der Probe dauerte bei Raumtemp. 2 w. Ausb. 26.5 g (80.10 mmol, 81 %). *Bei Verwendung von 2,4,6-Trimethylbenzylchlorid beträgt die Ausbeute 32 %. Schmp. $78-79^{\circ}\text{C}$.*

Nebenprodukt: 1,2-Bismesityl-ethan **38**, 2.40 g (9.00 mmol; 18 % bezogen auf eingesetztes 2,4,6-Trimethylbenzylbromid).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.23$ (t, $^3J = 7.1\text{ Hz}$, 3H, CH_3); 1.33 (t, $^3J = 7.1$, 3H, CH_3); 2.15 (s, 6H, 14/16-H); 2.28 (s, 3H, 15-H); 3.43 (q, $^3J = 7.1$, 2H, CH_2); 3.53 (q, $^3J = 7.1$, 2H, CH_2); 3.91 (s, 2H, 7-H); 6.57 (d, $^3J = 5.1$, 1, 5-H); 6.90 (s, 2H, 10/12-H); 8.21 (d, $^3J = 5.1$, 1H, 6-H); 8.39 (s, 1H, 2-H).

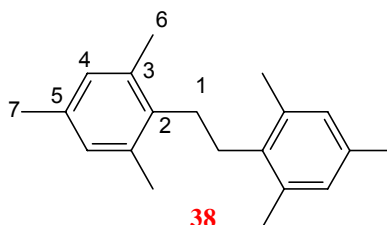
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13.15$ (q, CH_3); 14.15 (q, CH_3); 19.65 (q, C-14/16); 20.65 (q, C-15); 28.04 (t, C-7); 41.94 (t, CH_2); 42.32 (t, CH_2); 122.34 (d, C-5); 128.82 (d, C-10/12); 130.65 (s, C-8); 136.09 (s, C-11); 136.88 (s, C-9/13); 141.70 (s, C-4); 143.54 (d, C-2); 146.62 (d, C-6); 146.75 (s, C-3); 152.98 (s, C=O).

EI-MS: m/z (%) = 326 (46; M^+); 226 (4); 210 (9); 196 (8); 167 (4); 153 (4); 133 (6); 100 (100; $\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{-Kation}$); 72 (54); 44 (8).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 204 nm (4.50; 212 (sh, 3.38); 218 (sh, 4.16); 222 (sh, 4.07); 260 (3.38); 278 (sh, 2.51).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3430\text{ cm}^{-1}$ (w); 3066 (w); 3040 (w); 3022 (w); 2985 (m); 2969 (m); 2939 (m); 2871 (w); 1727 (vs); 1720 (vs); 1599 (w); 1469 (m); 1446 (m); 1406 (s); 1382 (m); 1320 (w); 1272 (s); 1228 (s); 1221 (s); 1192 (m); 1155 (m); 1137 (m); 1093 (w); 1083 (w); 1056 (m); 1035 (w); 956 (m); 936 (w); 956 (m); 840 (w); 779 (w); 754 (w); 620 (w); 440 (w).

$C_{20}H_{26}N_2O_2$ (326.4)	ber.:	C 73.59	H 8.03	N 8.58
	gef.:	C 73.40	H 7.96	N 8.53

1,2-Bismesityl-ethan (38):

Schmp. 109–111 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.25 (s, 6H, 7-H); 2.35 (s, 12H, 6-H); 2.76 (s, 4H, 1-H); 6.85 (s, 4H, 4-H).

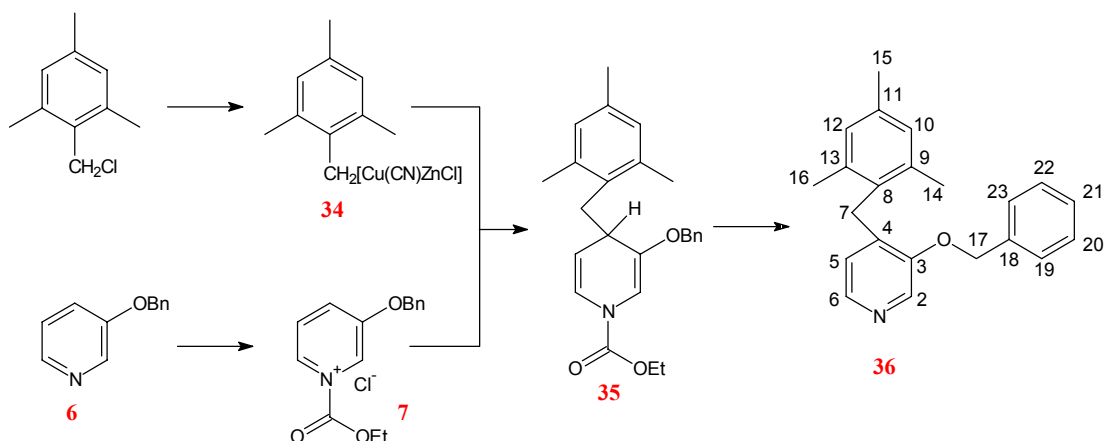
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 20.12 (q, C-6); 20.79 (q, C-7); 8.99 (t, C-1); 129.11 (d, C-4), 135.21 (s) und 135.71 (s, C-5,2); 136.28 (C-3).

EI-MS: m/z (%) = 266 (17; M^+); 133 (100; Trimethylbenzyl-kation)

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 206 nm (4.80); 218 (sh, 4.33); 222 (sh, 4.28); 226 (sh, 4.21), 232 (sh, 4.09); 234 (sh, 4.04); 240 (sh, 3.23); 244 (sh, 2.47); 270 (2.77).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3455 cm^{-1} (w); 3444 (w); 3029 (m); 3003 (m); 2956 (vs); 2947 (vs); 2909 (s); 2857 (s); 2727 (m); 1731 (w); 1614 (m); 1575 (w); 1561 (w); 1542 (w); 1533 (w); 1531 (w); 1521 (w); 1517 (w); 1508 (w); 1481 (vs); 1468 (vs); 1440 (m); 1399 (w); 1375 (m); 1260 (w); 1204 (w); 1154 (w); 1038 (w); 1027 (w); 1011 (m); 881 (w); 853 (vs); 735 (w); 571 (m); 409 (w).

$C_{20}H_{26}$ (266.4)	ber.:	C 90.16	H 9.84
	gef.:	C 90.15	H 9.81

4-(2',4',6'-Trimethyl-benzyl)-3-benzyloxy-pyridin (**36**)

Variante I in Anlehnung an Eggers^[15, 156, 157]. *Zinkaktivierung*: Eine Suspension aus 2.72 g (41.60 mmol) Zink, 0.15 mL (1.74 mmol) 1,2-Dibromethan und 4 mL THF wird für 1 min auf 65° C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. werden 0.17 mL (6.73 mmol) Chlortrimethylsilan zugetropft und 15 min gerührt. *Zinkorganyl*: Eine Lösung von 5.46 g (32.40 mmol) 2,4,6-Trimethylbenzylchlorid in 60 mL THF wird bei 0° C zu der Zink-Suspension getropft. Es wird 3 h bei 0–5° C gerührt. *Cupfer-Zinkorganyl*: Zu dem Zinkorganyl wird bei –78° C eine Lösung aus 2.82 g (32.40 mmol) CuCN und 2.68 g (63.20 mmol) LiCl in 50 mL THF getropft. Es wird für 5 min auf –20° C erwärmt. *Dihydropyridin*: 6.00 g (32.40 mmol) **6** werden in 70 mL THF gelöst, und bei –25 ° C mit 3.1 mL (32.4 mmol) Chlorameisensäureethylester versetzt. Die sich bildende Suspension wird 1 h bei –25° C gerührt bei –78 ° C zu dem Cu/Zn-Organyl getropft. Es wird 30 min bei –78° C gerührt und über 12 h auf Raumtemp. erwärmt.

Die Lösungsmittel werden im leichten Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Et₂O aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird je 100 mL 3M HCl und 40 mL ges. NaCl gewaschen. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Das Rohprodukt (11.91 g) wird in 100 mL Toluol aufgenommen, mit 7.86 g (32.00 mmol) *p*-Chloranil versetzt und 2.5 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit 150 mL 2 M NaOH verrührt und über Celite filtriert. Nach Phasentrennung, Waschen mit je 3 × 50 mL 2 M NaOH und H₂O wird die organische Phase über K₂CO₃ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit.

36 wird säulenchromatographisch (SiO₂/CH/EE 1:1; R_f = 0.4) aus dem Rohprodukt (7.71 g) abgetrennt und durch Umkristallisation aus *n*-Hexan/EE (3:1) gereinigt. Ausb. 1.194 g (3.76 mmol; 12 %). Schmp. 103 °C. *Das Produkt wurde bei nur einem von fünf Versuchen isoliert !*

Variante II in Anlehnung an Finkentey^[153]: 1.08 g (4.75 mmol) **37** werden mit 0.267 g (4.75 mmol) KOH in 5 mL H₂O verrührt. Aus der Reaktionsmischung wird das Wasser azeotrop (Toluol als Schleppmittel) abdestilliert. Der feste Rückstand wird mit einer Lösung von 0.6 mL (5.0 mmol) Benzylbromid in 20 mL DMF versetzt. Nach 3 h Rühren wird das DMF im Vakuum (ca. 1 mbar) abdestilliert. Aus dem Rückstand wird **36** säulenchromatographisch (SiO₂/Et₂O; R_f: 0.4) abgetrennt und durch Umkristallisation aus Et₂O/*n*-Pentan gereinigt. Ausb. 0.52 g (1.64 mmol; 36 %). Schmp. 103 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.13 (s, 6H, 14/16-H); 2.30 (s, 3H, 15-H); 3.98 (s, 2H, 7-H); 5.26 (s, 2H, 17-H); 6.49 (d, 1H, 5-H); 6.90 (s, 2H, 10/12-H); 7.33–7.44 (m, 5H, 19/20/21/22/23-H); 8.04 („s“ breit, 1H, 6-H); 8.29 (s, 1H, 2-H).

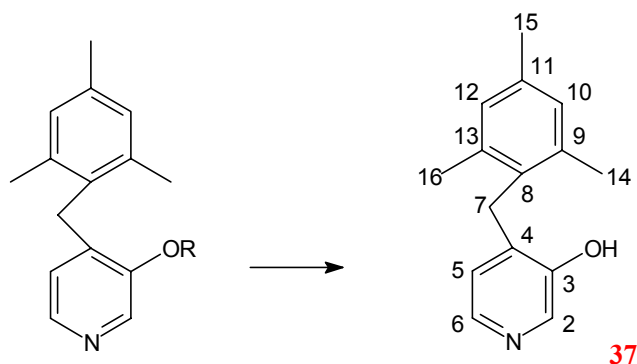
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.88 (q, C-14/16); 20.93 (q, C-15), 28.16 (t, C-7), 70.57 (t, C-17), 122.49 (d, C-5), 128.21 (d, C-20/22); 128.69 (d, C-19/21/23); 128.97 (d, C-10/12); 131.60 (s, C-8); 133.42 (d, C-2); 136.08 (s, C-11); 136.75 (s, C-4); 137.13 (s, C-9/13); 137.93 (s, C-18); 143.08 (d, C-6); 153.18 (s, C-3).

EL-MS: *m/z* (%) = 317 (85; M⁺); 300 (21); 226 (22); 210 (28); 91 (100; CH₂Ph-Kation).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ε) = 206 nm (4.63); 216 (sh, 4.40); 220 (sh, 4.36); (260 (sh, 3.43); (270 (sh, 3.67); 274 (3.71); 282 (sh, 3.57).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3442 cm⁻¹ (w); 3425 (w); 3442 (w); 3093 (w); 3063 (w), 3054 (w); 3041 (w); 3026 (w); 3020 (w); 3009 (w); 2967 (w); 2922 (m); 2906 (w); 2877 (w); 2861 (w); 1587 (m); 1500 (s); 1455 (m); 1417 (s); 1293 (vs); 1254 (s); 1241 (w); 1232 (w); 1198 (w); 1028 (m); 1016 (w); 1000 (w); 860 (w); 851 (w); 737 (m); 698 (w); 642 (w); 611 (w); 566 (w); 535 (w); 456 (w).

C ₂₂ H ₂₃ NO (317.4)	ber.:	C 83.24	H 7.30	N 4.41
	gef.:	C 83.18	H 7.32	N 4.30

4-(2,4,6-Trimethyl-benzyl)-3-pyridinol (**37**)

Variante I (R = Benzyl): 1.19 g (3.76 mmol) **36** werden in unter Zusatz von 80 mg Pd/Aktivkohle (10 %) in 30 mL MeOH gelöst und 2 h bei Raumtemp. unter Atmosphärendruck mit H₂ 85 mL (theoretisch 84.3 mL) hydriert. Nach Filtration wird das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhält einen festen weißlichen Rückstand, der aus CH/EE (1:1) umkristallisiert wird. Ausb. 0.82 g (3.59 mmol; 95 %).

Variante II (R = CH₂OCH₃): 2.39 g (8.81 mmol) **93** werden in 20 mL MeOH und 1 mL 12 M HCl aufgenommen. Nach Abdestillation der flüchtigen Bestandteile bei 50 °C wird der Rückstand aus MeOH umkristallisiert. Ausb. 0.78 g (3.41 mmol; 39 %).

Variante III (R = C(O)N(Et)₂): 9.03 g (27.7 mmol) **123** werden mit 6 g NaOH in 100 mL MeOH 3 h zum Sieden erhitzt. Nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels wird der feste Rückstand in 50 mL H₂O aufgenommen und soviel Essigsäure zugegeben, daß kein weiterer Feststoff ausflockt. Das weiße Rohprodukt wird aus MeOH umkristallisiert. Man erhält farblose, prismenförmige Kristalle. Ausb. 5.18 g (22.78 mmol; 82 %). Schmp.: 238–240°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.17 (s, 6H, 14/16-H); 2.32 (s, 3H, 15-H); 4.03 (s, 2H, 7-H); 6.57 (d, ³J = 5.0 Hz, 1H, 5-H); 6.93 (s, 2H, 10/12-H); 7.93 (d, ³J = 5.0, 1H, 6-H); 8.37 (s, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.96 (q, C-14/16); 20.97 (q, C-15); 28.40 (t, C-7); 123.39 (d, C-5); 129.05 (d, C-10/12); 131.57 (s, C-8); 134.79 (d, C-2); 136.24 (s, C-11); 137.29 (s, C-9/13); 138.23 (s, C-4); 139.63 (d, C-6); 153.73 (s, C-3).

¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.08 (s, 6H, 14/16-H); 2.23 (s, 3H, 15-H); 3.82 (s, 2H, 7-H); 6.28 (d, ³J = 4.8 Hz, 1H, 5-H); 6.88 (s, 2H, 10/12-H); 7.82 (d, ³J = 4.8, 1H, 6-H); 8.12 (s, 1H, 2-H); 10.02 (s, 1H, OH).

^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 19.44$ (q, C-14/16); 20.52 (q, C-15); 27.37 (t, C-7); 121.87 (d, C-5); 128.70 (d, C-10/12); 131.92 (s, C-8); 134.27 (s, C-9/13); 135.17 (s, C-4); 136.37 (d, C-2); 136.47 (s, C-11); 140.60 (d, C-6); 152.01 (s, C-3).

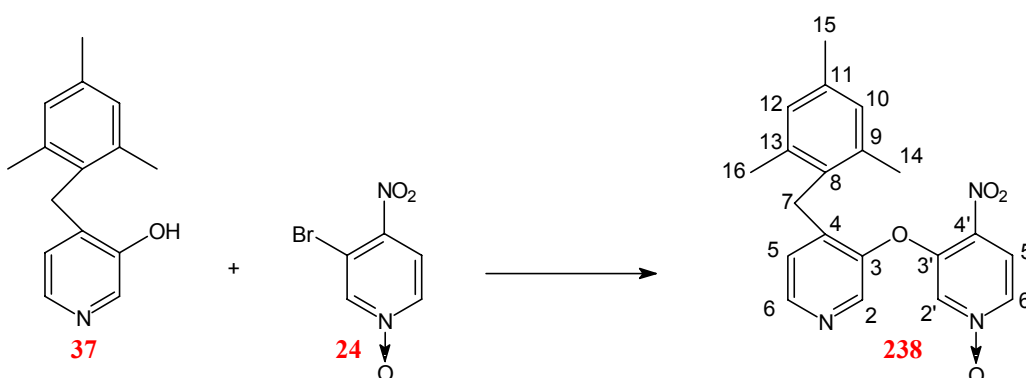
EI-MS: m/z (%) = 227 (63; M^+); 212 (10); 210 (10); 197 (7); 196 (6); 121 (10); 120 (100; Mesityl-kation); 119 (17); 105 (27); 43 (8).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 204 nm (4.54); 212 (sh, 4.32); 216 (sh, 4.27); 220 (sh, 4.24); 276 (3.72).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3442$ cm^{-1} (w); 3443 (w); 3426 (w); 3056 (w); 3039 (m); 2970 (m); 2943 (m); 2918 (m); 2856 (m); 2787 (w); 2730 (m); 2688 (m); 2657 (w); 2592 (m); 2551 (m); 2503 (m); 2469 (m); 2374 (w); 2367 (w); 1830 (w); 1824 (w); 1820 (w); 1801 (w); 1796 (w); 1774 (w); 1764 (w); 1758 (w); 1725 (w); 1613 (w); 1598 (s); 1571 (m); 1509 (w); 1484 (m); 1431 (s); 1378 (m); 1322 (w); 1301 (s); 1261 (m); 1239 (m); 1204 (w); 1187 (m); 1145 (w); 1134 (w); 1064 (s); 1029 (w); 1010 (w); 965 (w); 927 (w); 900 (w); 877 (w); 867 (w); 850 (m); 824 (s); 803 (w); 711 (w); 622 (m); 576 (w); 572 (w); 547 (w); 512 (w); 464 (w); 460 (w); 445 (w).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}$ (227.3)	ber.:	C 79.26	H 7.53	N 6.16
	gef.:	C 79.27	H 7.54	N 5.99

4-(2,4,6-Trimethyl-benzyl)-4'-nitro-3,3'-oxybispyridin-1'-oxid (**238**)



2.81 g (12.36 mmol) **37** werden mit 0.07 g (12.36 mmol) KOH in 5 mL H_2O und 50 mL Toluol als azeotropes Schlepptmittel versetzt. Das nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile zurückbleibende Salz wird mit einer auf 0 °C abgekühlten Lösung von 3.11 g (14.22 mmol) **24** in 50 mL DMF versetzt. Nach 5 h Rühren wird das DMF bei 40 °C im Vakuum (ca. 1 mbar)

abdestilliert und der Rückstand aus MeOH und *n*-Hexan/EE (1:1) umkristallisiert. Man erhält **238** in Form feiner gelber Nadeln. Ausb. 3.09 g (8.46 mmol, 68 %). Schmp. 154 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.16 (s, 6H, 14/16-H); 2.24 (s, 3H, 15-H); 4.00 (s, 2H, 7-H); 6.84 (s, 2H, 10/12-H); 6.88 (d, ³J = 5.0 Hz, 1H, 5-H); 7.64 (d, ⁴J = 1.8, 1H, 2'-H); 7.94 (dd, ³J = 7.3, ⁴J = 1.8, 1H, 6'-H); 8.00 (d, ³J = 7.3, 1H, 5'-H); 8.30 (s, 1H, 2-H); 8.38 (d, ³J = 5.0, 1H, 6-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.04 (q, C-14/16); 20.78 (q, C-15); 28.97 (t, C-7); 122.30 (d, C-5); 124.73 (d, C-5'); 129.16 (d, C-10/12); 129.97 (s, C-8); 130.87 (s, C-2'); 134.05 (s, C-4'); 134.44 (d, C-6'); 136.69 (s, C-11); 136.93 (s, C-9/13); 141.23 (d, C-2); 141.40 (s, C-4); 148.15 (d, C-6); 148.91 (s, C-3); 149.57 (s, C-3').

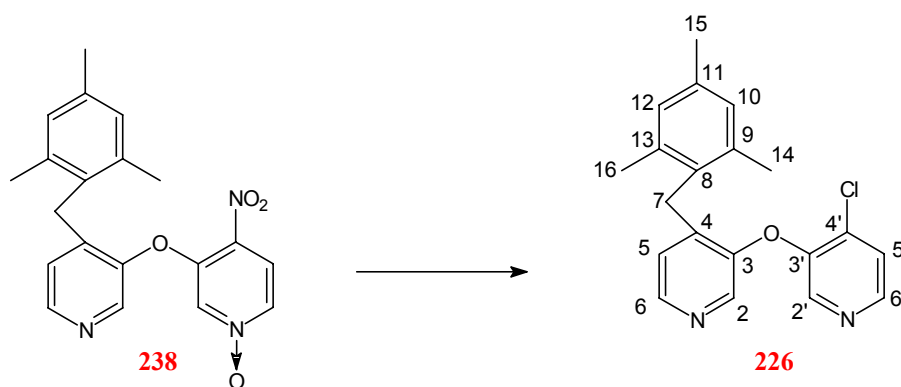
EI-MS: *m/z* (%) = 349 (10; M); 348 (25); 320 (23); 319 (100; M⁺ – NO₂); 302 (28); 301 (30); 287 (12); 224 (10); 210 (12); 208(12); 194 (12); 183 (12).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ε) = 204 nm (4.55); 214 (sh, 3.93); 232 (sh, 4.00); 240 (sh, 3.92); 250 (sh, 3.87); 254 (sh, 3.86); 268 (sh, 3.83); 274 (sh, 3.73); 332(3.93); 374 (sh, 3.24).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3439 cm⁻¹ (w); 3118 (w); 3046 (w); 3013 (w); 2967 (w); 2947 (w), 2920 (w); 1608 (s); 1571 (s); 1557 (m); 1510 (s); 1486 (m); 1468 (s); 1448 (m); 1419 (m); 1344 (m); 1311 (vs); 1287 (m); 1248 (s); 1234 (s); 1199 (s); 1194 (s); 852 (m); 637 (m); 557 (w); 494 (w); 471 (w); 434 (w).

C ₂₀ H ₁₉ N ₃ O ₄ (365.4)	ber.:	C 65.74	H 5.24	N 11.50
	gef.:	C 65.72	H 5.23	N 11.42

4-(2,4,6-Trimethyl-benzyl)-4'-chlor-3,3'-oxy-bispyridin (**226**)



In 100 mL CHCl₃ werden 2.4 mL PCl₃ und 3.08 g (8.43 mmol) **238** 1 h unter Rückfluß erhitzt,

mit 6.0 mL POCl₃ versetzt und weitere 0.5 h am Sieden gehalten. Die Reaktionsmischung wird auf Eis gegeben und mit K₂CO₃ alkalisch gemacht. Nach Phasentrennung, Extraktion mit 3 × 30 mL CH₂Cl₂, Trocknen der vereinigten organischen Phasen über K₂CO₃, Entfernen des Lösungsmittels und Filtration über 70 g SiO₂ (Laufmittel Et₂O; R_f = 0.2) zur Entfernung von „Polyphosphorsäuren“ erhält man **226** als farblosen, sublimierbaren Feststoff. Ausb. 2.68 g (7.91 mmol; 94 %). Schmp. 111–112 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.17, (s, 6H, 14/16-H); 2.29, s, 3H, 15-H); 4.03, s, 2H, 7-H); 6.66, d, ³J = 4.9 Hz, 1H, 5-H); 6.91, s, 2H, 10/12-H); 7.47, d, ³J = 5.2, 1H, 5'-H); 8.08, s, 1H, 2-H); 8.22, d, ³J = 4.9, 1H, 6-H); 8.29, s, 1H, 2'-H); 8.37, d, ³J = 5.2, 1H, 6'-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.95 (q, C-14/16); 20.91 (q, C-15); 28.19 (t, C-7); 123.40 (d, C-5); 125.62 (d, C-5'); 129.12 (d, C-10/12); 130.63 (s, C-8); 134.60 (s, C-4'); 136.49 (s, C-11); 137.05 (s, C-9/13); 138.78 (d, C-2); 139.76 (s, C-4); 141.66 (d, C-2'); 145.99 (d, C-6'); 146.11 (d, C-6); 149.34 (s, C-3'); 151.21 (s, C-3).

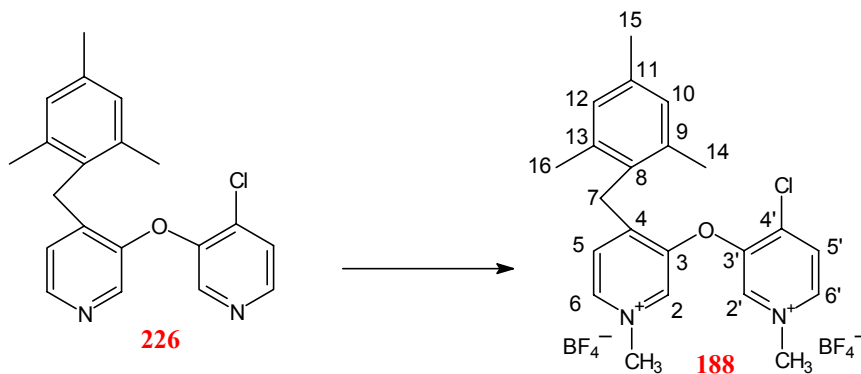
EI-MS: *m/z* (%) = 340 (17; M⁺ ³⁷Cl); 339 (10); 338 (36; M⁺ ³⁵Cl); 304 (22); 303 (100; M⁺ – Cl); 194 (8); 133 (7); 119 (20); 86 (11).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ε) = 206 nm (4.60); 212 (sh, 4.49); 218 (sh, 4.40); 222 (sh, 4.33); 226 (sh, 4.22); 270 (3.79).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3459 cm⁻¹ (w); 3434 (w); 3427 (w); 3080 (w); 3047 (w); 3028 (w); 3006 (m); 2988 (w); 2966 (m); 2937 (m); 2924 (m); 2856 (w); 1595 (m); 1556 (m); 1489 (s); 1478 (m); 1465 (s); 1443 (m); 1412 (s); 1401 (s); 1282 (vs); 1247 (s); 1235 (s); 1219 (m); 1186 (m); 1055 (m); 852 (m); 837 (m); 832 (m); 890 (s); 601 (w); 559 (w); 443 (w); 437 (w).

C ₂₀ H ₁₉ ClN ₂ O (338.8)	ber.:	C 70.90	H 5.65	N 8.27
	gef.:	C 71.07	H 5.47	N 8.47

1,1'-Dimethyl-4-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-4'-chlor-3,3'-oxy-bispyridinium-ditetrafluorborat (**188**)



Zu einer Lösung von 2.60 g (7.67 mmol) **226** in 100 mL CH_2Cl_2 werden 2.72 g (18.41 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluorborat gegeben. Die Lösung wird 3 h unter Rückfluß erhitzt, mit 5 mL MeOH versetzt und von den leichtflüchtigen Bestandteilen befreit. Nach Waschen des gelblichen festen Rückstandes mit 3×50 mL Aceton erhält man **188** als weißes Pulver. Ausb. 3.70 g (89 %; 6.82 mmol). Schmp. 200 °C (Zers.; die Probe färbt sich beim Aufheizen allmählich blau).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): δ = 2.22 (s, 6H, 14/16-H); 2.25 (s, 3H, 15-H); 4.37 (s, 3H, NCH_3); 4.43 (s, 3H, NCH_3); 4.44 (s, 2H, 7-H); 7.00 (s, 2H, 10/12-H); 7.56 (d, 3J = 6.2 Hz, 1H, 5-H); 8.31 (d, 3J = 6.5, 1H, 5'-H); 8.48 (s, 1H, 2-H); 8.52 (d, 3J = 6.2, 1H, 6-H); 8.57 (d, 4J = 1.2, 1H, 2'-H); 8.68 (dd, 3J = 6.5, 4J = 1.2, 1H, 6'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 19.81 (q, C-14/16); 20.41 (q, C-15); 29.50 (t, C-7); 47.71 (q, NCH_3); 48.04 (q, NCH_3); 127.99 (d, C-5'); 129.02 (d, C-10/12); 129.06 (s, C-8); 129.27 (d, C-5); 136.48 (s, C-11); 136.87 (d, C-2); 137.06 (s, C-9/13); 137.36 (d, C-2'); 142.09 (s, C-4'); 142.70 (d, C-6'); 143.19 (d, C-6); 150.25 (s, C-3); 150.53 (s, C-3'); 150.99 (s, C-4).

FAB-MS pos. (NBA): m/z (%) = 455 (48; $\text{Cat}^{2+} \text{ } ^{35}\text{Cl} + \text{BF}_4^-$); 457 (20; $\text{Cat}^{2+} \text{ } ^{37}\text{Cl} + \text{BF}_4^-$); 367 (44); 369 (17); 353 (66); 331 (80; $\text{Cat}^{2+} - \text{HCl} - \text{H}^+$ [entspricht Verbindung **1**]); 77 (100; NBA-Bruchstück).

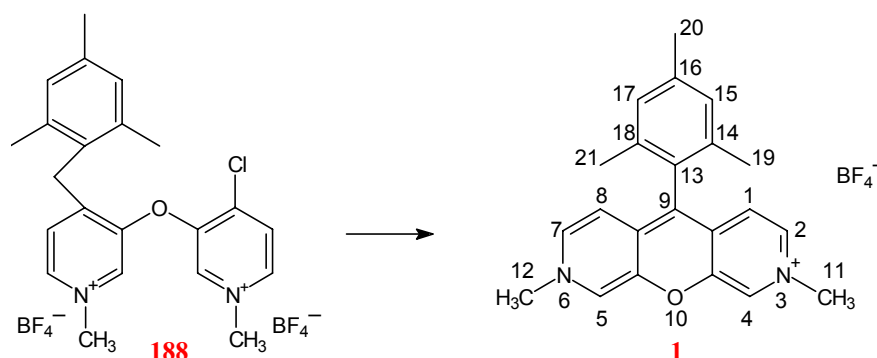
FAB-MS neg. (NBA): m/z (%) = 87 (100; BF_4^-).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 204 nm (4.72); 228 (sh, 4.30); 238 (sh, 4.19); 246 (sh, 4.06); 252 (sh, 4.00); 274 (3.92); 296 (sh, 3.24); 302 (sh, 2.92); 616 (2.90).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3427 cm⁻¹ (w); 3065 (m); 2999 (w); 2964 (w); 2919 (w); 2860 (w); 1641 (m); 1516 (s); 1499 (s); 1482 (s); 1320 (m); 1301 (m); 1264 (m); 1096 (vs); 1059 (vs); 1000 (s); 865 (w); 861 (w); 848 (m); 771 (w); 571 (w); 534 (w); 522 (m); 439 (w).

C₂₂H₂₅B₂ClF₈N₂O (542.5) ber.: C 48.71 H 4.64 N 5.16
 gef.: C 48.20 H 4.49 N 4.75

3,6-Dimethyl-9-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-3,6-diazaxanthylum-tetrafluoroborat (**1**)



Zu einer siedenden Lösung von 0.5 mL (3.6 mmol) Triethylamin in 50 mL CH₃CN werden 0.73 g (1.34 mmol) **188** gegeben. Die Reaktionsmischung färbt sich einen Moment rot und wird dann sofort blau. Zur Vervollständigung der Reaktion wird weitere 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile wird der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen, und mit 3 × 50 mL 1.5 M wäßriger NaBF₄ gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt in THF aufgenommen und durch vorsichtiges Einkondensieren von *n*-Pentan ausgefällt, wobei sich geringe Mengen kristallinen Materials bilden. *Eine bessere Kristallisation konnte erreicht werden, indem eine Lösung von **1** in MeOH bis zum Verdunsten des Lösungsmittel offen stehen gelassen wurde.* Ausb. 0.42 g (1.00 mmol; 75 %). Schmp. 211 °C.

¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 2.19 (s, 6 H, 19/21-H); 2.26 (s, 3 H, 20-H); 3.57 (s, 6 H, 11/12-H); 5.16 (d, ³*J* = 6.8 Hz, 2 H, 1/8-H); 6.81 (d, ⁴*J* = 1.5, 2 H, 4/5-H); 6.97 (s, 2 H, 15/17-H); 7.11 (dd, ³*J* = 6.8, ⁴*J* = 1.5, 2 H, 2/7-H).

¹³C-NMR ([D₆]Aceton): δ = 19.21 (q, C-19/21); 21.04 (q, C-20); 44.21 (q, C-11/12); 100.18 (s, C-9); 109.96 (d, C-1/8); 122.81 (d, C-4/5); 128.67 (s, C-13); 129.79 (d, C-15/17); 138.43 (s, C-16); 138.49 (s, C-14/18); 142.37 (d, C-2/7); 144.07 (C-8a/9a); 150.07 (C-4a/10a).

FAB-MS pos. (NBA): *m/z* (%) = 331 (100; Cat⁺); 316 (10).

FAB-MS neg. (NBA): m/z (%) = 87 (100; BF_4^-); 504 (10; $\text{Cat}^+ 2\text{BF}_4^- - \text{H}$); 591 (4; $\text{Cat}^+ + 3\text{BF}_4^- - \text{H}$); 921 (2; $2\text{Cat}^+ 3\text{BF}_4^- - 2\text{H}$).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 204 nm (4.65); 216 (sh, 4.44); 270 (sh, 4.07); 290 (4.48); 328 (4.65); 390 (3.81); 404 (3.76); 414 (3.79); 550 (sh, 4.07); 576 (4.30); 618 (4.38).

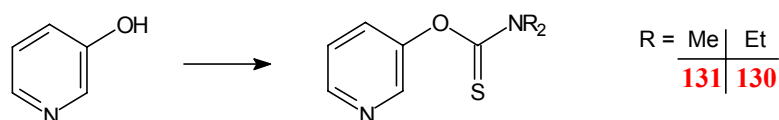
UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 230 nm (4.27); 292 (4.52); 334 (3.67); 376 (sh, 3.71); 392 (3.87); 408 (sh, 3.79); 418 (3.90); 554 (sh, 4.05); 582 (4.34); 628 (4.48).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3425 cm^{-1} (w); 3419 (w); 3089 (w); 3066 (w), 3014 (w), 3003 (w); 2988 (w); 2952 (w); 2919 (w); 2857 (w); 2710 (w); 1677 (m); 1603 (s); 1516 (s); 1448 (s); 1373 (s); 1222 (s); 1205 (m); 1172 (m); 1132 (s); 1085 (s); 1053 (s); 1037 (s); 996 (s); 826 (m); 732 (m); 676 (w); 615 (w); 607 (w); 592 (m); 548 (m); 535 (w); 521 (m); 473 (w).

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}$ (418.2)	ber.:	C 63.18	H 5.54	N 6.68
	gef.:	C 63.20	H 5.50	N 6.64

7.8 Von 3-*O*-Pyridyl-*N,N*-dialkylthiocarbamaten ausgehende Synthesen

3-*O*-Pyridyl-*N,N*-diethylthiocarbamat (**130**) und 3-*O*-Pyridyl-*N,N*-dimethylthiocarbamat (**131**)



3-*O*-Pyridyl-*N,N*-dimethylthiocarbamat (**131**):

Variante I: 15.85 g (0.17 mol) 3-Hydroxypyridin und 27.0 mL (0.2 mol) Triethylamin werden in 300 mL CH_2Cl_2 gelöst und mit 20.00 g (0.16 mol) Dimethylthiocarbamoylchlorid versetzt. Nach 2.5 d Rühren bei Raumtemp. wird das CH_2Cl_2 abdestilliert, der Rückstand in Et_2O aufgenommen, filtriert und von den leichtflüchtigen Bestandteilen befreit. Nach Vakuumdestillation 120 °C/0.1 mbar erhält man ein gelbes Öl. Ausb. 27.11 g (0.149 mol; 91 %).

Variante II (nach Eggers^[15]): 5.00 g (52.5 mmol), in CHCl_3 suspendiertes 3-Hydroxy-pyridin wird mit 8.14 g (72.6 mmol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octan (Dabco) versetzt. Die Lösung wird 5 min gerührt, mit 8.45 g (68.3 mmol) Dimethylthiocarbamoylchlorid versetzt und vier Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die festen Bestandteile werden verworfen und das Rohprodukt i. Vak. destil-

liert. Ausb. 3.37 g (18.5 mmol; 35 %). Die Ausbeute wurde durch bei der Destillation absublimierendes Dabco verringert. Sdp. 120 °C / 0.1 mbar.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.33 (s, 3H, NCH₃); 3.42 (s, 3H, NCH₃); 7.19 (dd, ³J = 8.2, ³J₆₅ = 4.7, 1H, 5-H); 7.31 (ddd, ³J₅₄ = 8.2, ⁴J₂₄ = 2.7, ⁴J₆₄ = 1.3, 1H, 4-H); 8.25 (d, ⁴J₄₂ = 2.7, 1H, 2-H); 8.33 (dd, ³J₅₆ = 4.7, ⁴J₄₆ = 1.3, 1H, 6-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 39.02 (q, NCH₃); 43.51 (q, NCH₃); 123.74 (d, C-4); 130.70 (d, C-5); 144.78 (d, C-2); 146.92 (d, C-6); 150.73 (s, C-3); 187.13 (s, C=S).

EL-MS: m/z (%) = 182 (25; M⁺); 88 (87); 73 (12); 72 (100; OCN(CH₃)₂-kation).

UV/Vis (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 206 nm (4.11); 254 (4.16).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3422 cm⁻¹ (w); 3407 (w); 3060 (w); 3038 (w); 2942 (w); 1673 (w); 1587 (w); 1578 (w); 1541 (s); 1476 (s); 1425 (s); 1397 (s); 1287 (s); 1242 (m); 1216 (vs); 1190 (m); 1169 (m); 1127 (s); 1099 (m); 1057 (w); 1023 (m); 838 (w); 810 (w); 706 (m); 687 (w); 610 (m).

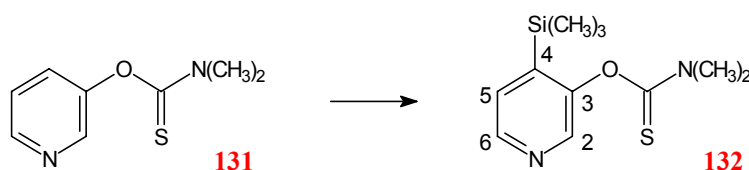
C ₈ H ₁₀ N ₂ OS (182.4)	ber.:	C 52.73	H 5.53	N 15.37
	gef.:	C 51.96	H 5.61	N 15.08

3-O-Pyridyl-N,N-diethylthiocarbamat (130):

Die Verbindung wurde analog Variante I hergestellt. Eine vollständige Charakterisierung findet sich bei Miah und Snieckus^[105].

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.33 (t, ³J = 7.1 Hz, 3H, CH₂CH₃); 1.34 (t, ³J = 7.1, 3H, CH₂CH₃); 3.72 (q, ³J = 7.1, 2H, CH₂CH₃); 3.90 (q, ³J = 7.1, 2H, CH₂CH₃); 7.34 (dd, ³J₄₅ = 8.2, ³J₆₅ = 4.7, 1H, 5-H); 7.45 (ddd, ³J₅₄ = 8.2, ⁴J₂₄ = 2.5, ⁴J₆₄ = 1.5, 1H, 4-H); 8.39 (d, ⁴J₄₂ = 2.5, 1H, 2-H); 8.50 (dd, ³J₅₆ = 4.7, ⁴J₄₆ = 1.5, 1H, 6-H).

O-[4-(Trimethylsilyl)-pyrid-3-yl]-N,N-dimethylthiocarbamat (132)



Herstellung in Anlehnung an die des Diethylthiocarbamates von Beaulieu und Snieckus^[108].

Zu einer Lösung von 12.2 mmol LiTMP [aus 2.1 mL (12.2 mmol) TMP und 12.2 mmol *n*-BuLi (8.0 mL 1.5 M in *n*-Hexan)] in 50 mL THF werden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2.00 g (11.0 mmol) **131** in 10 mL THF gegeben. Die sich rot verfärbende Lösung wird 15 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, mit 2.8 mL (21.9 mmol) Chlortrimethylsilan gequenchet und auf Raumtemp. erwärmt. Nach Hydrolyse mit Eiswasser, Versetzen mit 50 mL CH_2Cl_2 , Phasentrennung, Extraktion der wäßrigen Phase mit $3 \times 50\text{ mL}$ CH_2Cl_2 , Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 und Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt chromatographisch (SiO_2/EE , $R_f = 0.6$) als farbloses Wachs erhalten. Eine analytische Probe wird durch Umkondensation ($100\text{ }^{\circ}\text{C}/0.02\text{ mbar}$) gewonnen. Ausb. 1.03 g (4.05 mmol; 37 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.30$ (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 3.38 (s, 3H, NCH_3); 3.46 (s, 3H, NCH_3); 7.38 (d, $^3J = 4.6\text{ Hz}$, 1H, 5-H); 8.30 (s, 1H, 2-H); 8.42 (d, $^3J = 4.6$, 1H, 6-H).

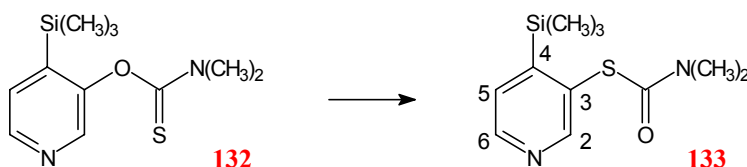
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -1.18$ (q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 38.65 (q, NCH_3); 43.21 (q, NCH_3); 128.53 (d, C-5); 141.56 (s, C-4); 144.95 (d) und 145.54 (d, C-2, C-6); 154.93 (s, C-3); 187.57 (s, $\text{C}=\text{S}$).

EI-MS: m/z (%) = 254 (10; M^+); 239 (8; M); 164 (11); 88 (32); 72 (100; $\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Kation); 42 (9).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 204 nm (4.20); 254 (4.07); 274 (sh, 3.69); 296 (sh, 3.12); 316 (sh, 2.62).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3050\text{ cm}^{-1}$ (w); 2956 (m); 2900 (w); 2227 (w); 1736 (w); 1540 (s); 1522 (s); 1476 (m); 1397 (vs); 1291 (s); 1271 (s); 1251 (m); 1225 (m); 1195 (vs); 1179 (s); 1127 (s); 1096 (s); 1061 (w); 913 (w); 853 (s); 841 (vs); 733 (vs); 695 (w); 645 (w); 622 (m).

S-[4-(Trimethylsilyl)-pyridin-3-yl]-*N,N*-dimethylthiocarbamat (**133**)



0.52 g (2.03 mmol) *O*-[4-(Trimethylsilyl)pyridin-3-yl]-*N,N*-dimethylcarbamate **132** werden als Reinsubstanz auf 300°C erhitzt. Während der Reaktionszeit von 25 min. (DC Proben werden im Abstand von 5 min durchgeführt) wird das Ausgangsmaterial schwarz. Das Produkt wird

dickschichtchromatographisch ($\text{SiO}_2/\text{Et}_2\text{O}$; $R_f = 0.3$) gereinigt. Man erhält **133** als farbloses Wachs, das sich bei Raumtemp. im Laufe einiger Wochen verfestigt. Ausb. 0.30 g (1.18 mmol, 58 %). Schmp. 70–71 °C. *Da diese Testreaktion mit Probennahme in einem offenem Gefäß durchgeführt wurde, muß davon ausgegangen werden, daß die Ausbeute durch Verdampfen der Reaktanden erheblich gemindert wurde.*

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.34$ (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 3.02 (s, 3H, NCH_3); 3.13 (s, 3H, NCH_3); 7.42 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 1H, 5-H); 8.54 (d, $^3J = 4.7$, 1H, 6-H); 8.60 (s, 1H, 2-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.63$ (q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 36.99 (q, NCH_3); 129.04 (d, C-5); 131.76 (s, C-4); 149.36 (d, C-2); 155.87 (s, C-3); 157.00 (d, C-6); 166.03 (s, C-7).

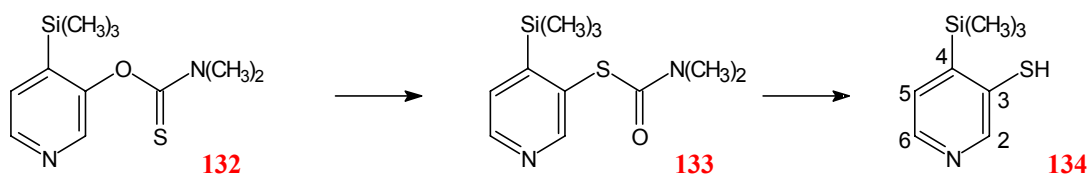
EL-MS: m/z (%) = 254 (62; M^+); 239 (44; M^+); 208 (23); 203 (28); 181 (17); 164 (11); 152 (20); 132 (22); 127 (54); 88 (46); 72 (100; $\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Kation); 50 (18); 42 (8).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 206 nm (4.31); 252 (3.49); 270 (3.51).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3060$ cm^{-1} (w); 3026 (w); 2956 (m); 2900 (w); 1675 (vs); 1568 (w); 1452 (w); 1407 (w); 1390 (m); 1363 (s); 1261 (s); 1250 (s); 1177 (w); 1132 (m); 1099 (s); 1086 (s); 1035 (w); 906 (w); 843 (vs); 757 (w); 730 (m); 687 (m); 655 (w); 623 (m).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OSSi}$ (254.4) ber.: 254.09915
gef.: 254.090 \pm 3 ppm

4-(Trimethyl-silanyl)-pyridin-3-thiol (**134**)



0.60 g (2.36 mmol) **132** werden in einem Bombenrohr 30 min auf 300 °C erhitzt. Das Produkt wird mit 1 g (25 mmol) NaOH in 30 mL MeOH für 4 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird i. Vak. eingengt, mit 60 mL Wasser versetzt, mit 12 M HCl sauer gemacht und mit NaHCO_3 neutralisiert. Nach Extraktion der wäßrigen Phase mit 4×30 mL CH_2Cl_2 , Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 und Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein tiefgelbes Öl, das langsam kristallisiert. Eine analytische Probe wird durch Sublimation erhalten. Ausb. 0.42 g (1.75 mmol; 74 %). Schmp. 56–57 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.31 (s, 9H, CH_3); 7.32 (d, 3J = 4.7 Hz, 1H, 5-H); 8.45 (d, 3J = 4.7, 1H, 6-H); 8.65 (s, 1H, 2-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = -0.47 (q, CH_3); 128.70 (d, C-5); 139.32 (s, C-3); 148.13 (d, C-2); 152.24 (s, C-4); 152.28 (d, C-6).

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_4]\text{MeOH}$): δ = 0.31 (s, 9 H, CH_3); 7.51 (d, 3J = 4.8 Hz, 1 H, 5-H); 8.45 (d, 3J = 4.8, 1 H, 6-H); 8.52 (s, 1 H, 2-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_4]\text{MeOH}$): δ = -0.36 (q, CH_3); 130.74 (d, C-5); 141.03 (s, C-4); 149.02 (d, C-2); 153.13 (d, C-6); 155.27 (s, C-3).

EI-MS: m/z (%) = 183 (20; M^+); 169 (20); 168 (100; $\text{M}^+ - \text{CH}_3$); 167 (80); 152 (27); 73 (14).

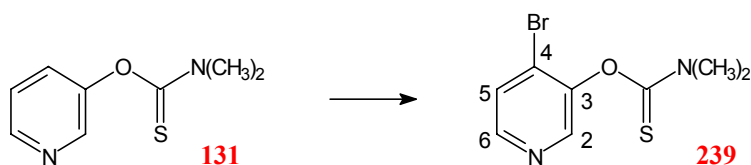
UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 204 nm (4.14); 232 (sh, 3.77); 240 (sh, 3.73); 276 (3.51); 294 (sh, 3.44); 312 (sh, 3.11).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3426 cm^{-1} (w); 3082 (w); 3061 (w); 3037 (w); 3022 (m); 2986 (w); 2953 (m); 2895 (m); 2856 (w); 1565 (w); 1408 (w); 1387 (s); 1274 (s); 1260 (s); 1248 (s); 1199 (w); 1174 (s); 1122 (s); 1084 (s); 1031 (m); 838 (s); 767 (m); 758 (s); 745 (m); 728 (s); 693 (m); 682 (w); 625 (m); 620 (m); 530 (m); 524 (m); 465 (m); 455 (m); 430 (m).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NSSi}$ (183.3)	ber.:	C 52.41	H 7.15	N 7.64	S 17.49
	gef.:	C 52.93	H 6.66	N 7.66	S 17.49

Hochauflösung	ber.:	183.05380	gef.:	183.05063
---------------	-------	-----------	-------	-----------

O-[4-Brom-pyrid-3-yl]-*N,N*-dimethylthiocarbamat (**239**)



Zu einer Lösung von 12.2 mmol LiTMP [aus 2.1 mL (12.2 mmol) TMP und 12.2 mmol *n*-BuLi (8.0 mL 1.5 M in *n*-Hexan)] in 50 mL THF werden bei -78 °C 2.00 g (11.00 mmol) **131** in 10 mL THF gegeben. Es wird 15 min bei -78 °C gerührt, mit 0.65 mL (12.00 mmol) Brom versetzt und auf Raumtemp. erwärmt. Nach Hydrolyse mit Eiswasser, Versetzen mit 50 mL

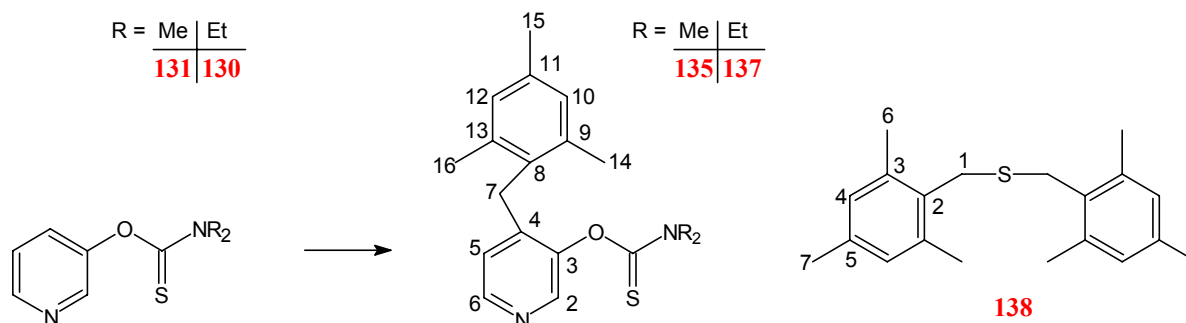
CH₂Cl₂, Phasentrennung, Extraktion der wäßrigen Phase mit 3 × 50 mL CH₂Cl₂, Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt chromatographisch (SiO₂/Et₂O; R_f = 0.4) als farbloser, aus Et₂O schnell kristallisierender Feststoff erhalten. Ausb. 1.06 g (4.06 mmol, 38 %). Schmp. 97 °C. *Die Verbindung ist bei Raumtemp., auch im Kristall, instabil und zersetzt sich innerhalb kurzer Zeit.*

¹H-NMR (CDCl₃), 200 MHz: δ = 3.43 (s, 2H, NCH₃); 3.48 (s, 3H, NCH₃); 7.58 (d, ³J = 5.2 Hz, 1H, 5-H); 8.30 (d, ³J = 5.2, 1H, 6-H)); 8.39 (s, 1H, 2-H).

EI-MS: m/z (%) = 262 (9; M⁺ ⁸¹Br); 260 (9; M⁺ ⁷⁹Br); 181 (21; M⁺ – Br); 88 (87; C(S)N(CH₃)₂-Kation); 72 (100; C(O)N(CH₃)₂-Kation); 56 (9); 42 (14).

Wegen der großen Zersetzlichkeit der Verbindung war eine weitere Charakterisierung nicht möglich.

O-[4-(2,4,6-Trimethyl-benzyl)-pyrid-3-yl]-*N,N*-dimethylthiocarbamat (**135**),
O-[4-(2,4,6-Trimethyl-benzyl)-pyrid-3-yl]-*N,N*-diethylthiocarbamat (**137**) und
 Bis-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-thioether (**138**)

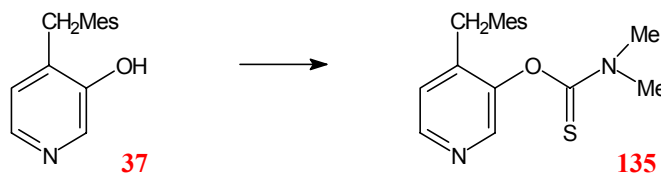


O-[4-(2,4,6-Trimethyl-benzyl)-pyrid-3-yl]-*N,N*-dimethylthiocarbamat (**135**):

Variante I: Zu einer Lösung von 19.4 mmol LiTMP [aus 3.3 mL (19.4 mmol) TMP und 19.4 mmol *n*-BuLi (12.9 mL 1.5 M in *n*-Hexan)] in 100 mL THF werden bei –78 °C 3.01 g (18.10 mmol) **131** in 10 mL THF gegeben. Die sich rot verfärbende Lösung wird 30 min gerührt, mit einer auf –78 °C gekühlten Suspension von 3.86 g (18.10 mmol) 2,4,6-Trimethylbenzylbromid in 10 mL THF versetzt und auf Raumtemp. erwärmt (ca. 4 h). Das THF wird abdestilliert und der schwarzbraune Rückstand in je 100 mL CH₂Cl₂ und H₂O aufgenommen. Nach Extraktion der wäßrigen Phase mit 3 × 30 mL CH₂Cl₂, Trocknen der vereinigten organischen Phasen über

Na₂SO₄, Entfernen der flüchtigen Bestandteile wird **135** säulenchromatographisch (SiO₂/Et₂O; R_f = 0.4) aus dem Rohprodukt erhalten. Ausb. 2.28 g (7.3 mmol, 40 %). Schmp. 116–117 °C.

Als Nebenprodukt erhält man 0.89 g (3.0 mmol; 33 % bezogen auf eingesetztes 2,4,6-Trimethylbenzylbromid) Bis-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-thioether **138** (R_f = 0.8). Wird 2,4,6-Trimethylbenzylchlorid anstelle des Bromides eingesetzt, betragen die Ausbeute an **135** 23 % und an **138** 37 %.



Variante II: Eine Suspension von 12.5 g (54.9 mmol) **37**, 8.4 mL (60.4 mmol) Triethylamin und 7.1 g (57.6 mmol) Dimethylcarbamoylchlorid in 300 mL CH₂Cl₂ wird 60 h unter Rückfluß erhitzt. Die rötliche Lösung wird mit 100 mL Wasser versetzt. Nach Phasentrennung, Extraktion der wäßrigen Phase mit 3 × 30 mL CH₂Cl₂, Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels erhält man 17.24 g eines bräunlichen Feststoffs, der aus Et₂O/*n*-Pentan umkristallisiert wird. Ausb. 14.18 g (45.1 mmol; 82 %).

Das Hydrochlorid wurde durch Einleiten von gasförmigen HCl in eine Lösung von **135** in Et₂O hergestellt. Schmp.(Hydrochlorid) 135–140° C (unscharf).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.14 (s, 6H, 14/16-H); 2.30 (s, 3H, 15-H); 3.43 (s, 3H, NCH₃); 3.50 (s, 3H, NCH₃); 3.90 (s, 2H, 7-H); 6.58 (d, ³J = 5.0 Hz, 1H, 5-H); 6.90 (s, 2H, 10/12-H); 8.25 (d, ³J = 5.0, 1H, 6-H); 8.27 (s, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.06 (q, C-14/16); 20.92 (q, C-15); 28.69 (t, C-7); 38.77 (q, NCH₃); 43.50 (q, NCH₃); 122.65 (d, C-5); 129.02 (d, C-10/12); 130.55 (s, C-8); 136.39 (s, C-11); 137.31 (s, C-9/13); 142.43 (s, C-4); 144.64 (d, C-2); 147.42 (d, C-6); 149.50 (s, C-3); 186.64 (s, C=S).

¹H-NMR (CDCl₃) (Messung als Hydrochlorid): δ = 2.11 (s, 6H, 14/16-H); 2.31 (s, 3H, 15-H); 3.50 (s, 3H, NCH₃); 3.51 (s, 3H, NCH₃); 4.10 (s, 1H, 7-H); 6.95 (s, 2H, 10/12-H); 7.10 (d, ³J = 6.0 Hz, 1H, 5-H); 8.42 (d, ³J = 6.0, 1H, 6-H); 8.57 (s, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (CDCl₃) (Messung als Hydrochlorid): δ = 20.07 (q, C-14/16); 20.91 (q, C-15); 30.01 (t, C-7); 39.30 (q, NCH₃); 43.90 (q, NCH₃); 125.57 (d, C-5); 127.77 (s, C-8); 129.60 (d, C-10/12); 136.65 (d, C-2); 137.06 (s, C-11); 137.53 (d, C-6); 137.73 (s, C-9/13); 151.14 (s, C-3); 155.35 (s, C-4); 184.30 (s, C=S).

EL-MS: m/z (%) = 314 (80; M^+); 281 (10); 242 (9); 210 (13); 194 (7); 181 (7); 88 (88); 119 (10); 112 (18); 72 (100; $C(O)N(CH_3)_2$ -Kation).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 200 nm (4.84); 212 (sh, 4.48); 218 (sh, 4.34); 224 (sh, 4.21); 246 (sh, 4.12); 252 (4.19); 270 (sh, 3.71).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3465 cm^{-1} (w); 3449 (w); 3064 (w); 3024 (w); 3006 (w); 2965 (m); 2942 (m); 2919 (w); 2860 (w); 1614 (w); 1598 (m); 1557 (m); 1537 (s); 1488 (s); 1446 (m); 1420 (m); 1396 (s); 1381 (m); 1373 (m); 1288 (s); 1274 (s); 1226 (s); 1198 (s); 1168 (m); 1131 (s); 1054 (m); 888 (w); 855 (m); 837 (w); 727 (w); 687 (w); 607 (w); 433 (w).

$C_{18}H_{22}N_2OS$ (314.4)	ber.:	C 68.76	H 7.05	N 8.91	S 10.20
	gef.:	C 68.78	H 7.03	N 8.76	S 10.17

O-[4-(2,4,6-Trimethyl-benzyl)-pyrid-3-yl]-N,N-diethylthiocarbamat 137

Herstellung von **137** analog zu der von **135** (*Variante I*): Nach Säulenchromatographie (SiO_2/Et_2O) erhält man 38 % **137** ($R_f = 0.5$) als hochviskose Flüssigkeit, die im Laufe von Wochen erstarrt. Schmp. 98 °C. Sdp. 170 °C/0.01 mbar. Für die Bildung der Verbindungen **138** (ca. 50 %) und **38** (ca. 15 %, jeweils nach 1H -NMR-spektroskopischer Analyse) in einer Mischfraktion ($R_f = 0.8$) werden ungefähr 20 % des eingesetzten 2,4,6-Trimethylbenzylbromides verbraucht.

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.35 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 3H; CH_2CH_3); 1.40 (t, $^3J = 7.1$, 3H; CH_2CH_3); 2.15 (s, 6H, 14/16-H); 2.30 (s, 3H, 15-H); 3.78 (q, $^3J = 7.1$, 2H; CH_2CH_3); 3.90 (s, 2H; 7-H); 3.93 (q, $^3J = 7.1$, 2H; CH_2CH_3); 6.57 (d, $^3J = 5.0$, 1H, 5-H); 6.91 (s, 2H, 10/12-H); 8.25 (d, $^3J = 5.0$, 1H, 6-H); 8.27 (s, 1H; 2-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 11.82 (q, CH_2CH_3); 13.71 (q, CH_2CH_3); 20.07 (q, C-14/16); 20.94 (q, C-15); 28.75 (t, C-7); 44.32 (t, CH_2CH_3); 48.62 (t, CH_2CH_3); 122.58 (d, C-5); 129.04 (d, C-10/12); 130.55 (s, C-8); 136.45 (s, C-11); 137.38 (s, C-9/13); 142.55 (s, C-4); 144.48 (d, C-2); 147.38 (d, C-6); 149.43 (s, C-3); 186.68 (s, C=S).

EL-MS: m/z (%) = 342 (44; M^+); 226 (4; $M^+ - C(O)N(CH_2CH_3)_2$); 210 (7); 194 (7); 182 (6); 116 (30); 100 (100; $C(O)N(CH_2CH_3)_2$ -Kation); 88 (26); 72 (22); 60 (15).

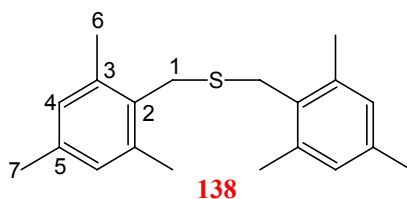
UV/Vis (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 206 nm (4.57); 216 (sh, 4.31); 220 (sh, 4.23); 256 (4.19); 286 (sh, 3.08).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2977 cm^{-1} (s); 2936 (s); 2873 (w); 1614 (w); 1598 (m); 1555 (w); 1516 (s); 1488 (s); 1459 (m); 1444 (s); 1431 (s); 1413 (s); 1380 (m); 1362 (m); 1349 (m); 1316 (m); 1287 (s); 1248 (m); 1221 (s); 1193 (s); 1158 (s); 1118 (s); 1094 (m); 1080 (m); 1057 (w); 908 (w); 854 (m); 831 (w); 727 (m); 677 (w); 655 (w); 606 (m).

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{OS}$ (342.5)	ber.:	C 70.14	H 7.65	N 8.18	S 9.36
	gef.:	C 70.22	H 7.72	N 8.19	S 9.53

Hochauflösung:	ber.:	342.1766	gef.:	342.176
----------------	-------	----------	-------	---------

Bis-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-thioether (138)



Schmp. 145–146 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.23 (s, 6H, 7-H); 2.32 (s, 12H, 6-H); 3.76 (s, 4H, 1-H); 6.81 (s, 4H, 4-H).

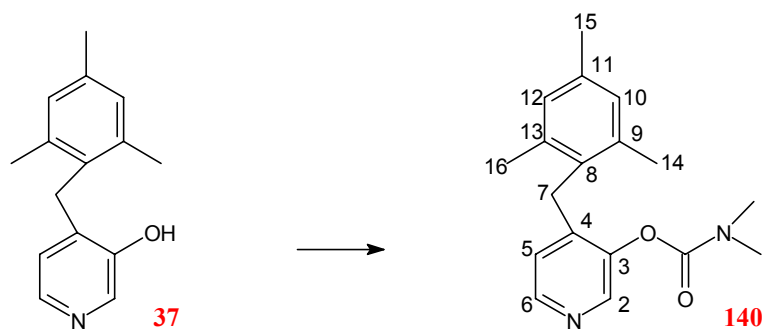
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 19.53 (q, C-6); 20.93 (q, C-7); 31.00 (t, C-1); 128.97 (d, C-4); 131.02 (s, C-2); 136.38 (s, C-5); 136.95 (s, C-3).

EI-MS: m/z (%) = 298 (6; M^+); 266 (2); 252 (6); 237 (4); 133 (100; Trimethylbenzyl-kation); 132 (43).

UV/Vis (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 206 nm (4.81); 216 (sh, 4.42); 234 (4.25); 250 (sh, 3.53); 256 (sh, 3.27).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3448 cm^{-1} (w); 3426 (w); 3006 (m); 2964 (s); 2945 (s); 2915 (s); 2857 (m); 1722 (w); 1612 (m); 1578 (w); 1539 (w); 1598 (w); 1481 (m); 1459 (s); 1441 (m); 1424 (m); 1373 (m); 1244 (w); 1217 (w); 1191 (m); 1140 (w); 1032 (m); 1014 (w); 948 (w); 872 (w); 849 (s); 753 (w); 693 (m); 554 (w); 544 (w); 474 (w).

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{S}$ (298.5)	ber.:	C 80.48	H 8.78	S 10.74
	gef.:	C 80.14	H 8.77	S 10.87

4-(2,4,6-Trimethyl-benzyl)-pyrid-3-yl-*N,N*-dimethylcarbammat (**140**)

Die Bildung von **140** ist auf die Verunreinigung des kommerziell erhältlichen Dimethylthiocarbamoylchlorides mit Dimethylcarbamoylchlorid zurückzuführen. **140** kann säulenchromatographisch von **135** oder nach der Kwart-Newman Umlagerung von **136** (s.u.) abgetrennt werden. (SiO₂/Et₂O; R_f (**140**) = 0.2; R_f (**135**) = 0.5; (R_f (**136**) = 0.4). Ausb. 0.633 g (2.12 mmol; 2.4 % bezogen auf eingesetztes **37** (20.46 g; 90 mmol)). Schmp. 127 °C.

¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 2.12 (s, 6H, 14/16-H); 2.26 (s, 3H, 15-H); 3.01 (s, 3H, NCH₃); 3.20 (s, 3H, NCH₃); 3.94 (s, 2H, 7-H); 6.56 (d, ³J = 4.9 Hz, 1, 5-H); 6.91 (s, 2H, 10/12-H); 8.21 (d, ³J = 4.9, 1H, 6-H) 8.34 (s, 1H, 2-H).

¹³C-NMR ([D₆]Aceton): δ = 19.98 (q, C-14/16); 20.94 (q, C-15); 28.76 (t, C-7); 36.66 (q, NCH₃); 36.89 (q, NCH₃); 123.18 (d, C-5); 129.74 (d, C-10/12); 131.99 (s, C-8); 136.85 (s, C-11); 137.74 (s, C-9/13); 142.42 (s, C-4); 144.88 (d, C-2); 147.48 (d, C-6); 148.08 (s, C-3); 154.45 (s, C=O).

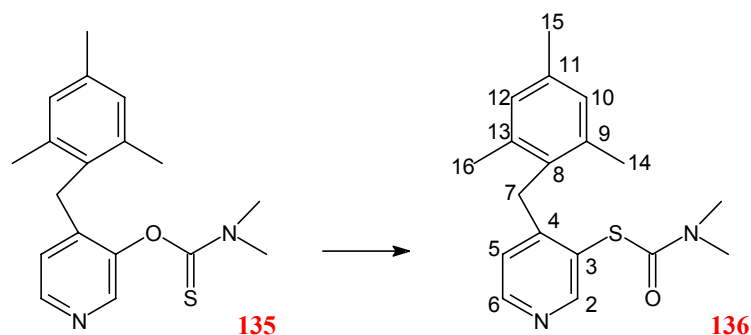
EI-MS: *m/z* (%) = 298 (32; M⁺); 281 (8); 253 (16); 226 (9); 72 (100; C(O)N(CH₃)₂-Kation).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ε) = 206 nm (4.52); 216 (sh, 4.25); 222 (sh, 4.11); 260 (3.46); 266 (sh, 3.39); 276 (sh, 2.77).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3437 cm⁻¹ (w); 3057 (w); 3032 (w); 2970 (w); 2944 (m); 2921 (m); 2859 (w); 1729 (s); 1685 (w); 1613 (w); 1596 (m); 1508 (w); 1484 (s); 1457 (m); 1416 (m); 1384 (s); 1285 (w); 1275 (w); 1239 (m); 1229 (s); 1195 (s); 1159 (s); 1143 (s); 1135 (s); 1064 (m); 1031 (w); 1009 (m); 861 (m); 844 (m); 831 (w); 806 (w); 752 (m); 627 (w); 609 (m); 437 (w).

C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O ₂ (298.4)	ber.:	C 72.46	H 7.43	N 9.39
	gef.:	C 72.49	H 7.60	N 9.41

S-[4-(2,4,6-Trimethyl-benzyl)-pyrid-3-yl]-*N,N*-dimethylthiocarbamat (**136**)



0.208 g (0.661 mmol) **135** werden im Bombenrohr 15 min auf 300° C erhitzt. Nach Abkühlen erhält man ein gelbliches Produkt, daß durch Umkristallisation aus *n*-Hexan gereinigt wird. Ausb. 0.189 g (0.602 mmol; 91 %). Schmp. 99–100 °C. Schmp.(Hydrochlorid) 144–147 °C (unscharf).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.12 (s, 6H, 14/16-H); 2.23 (s, 3H, 15-H); 3.05 (s, 3H, NCH₃); 3.19 (s, 3H, NCH₃); 4.10 (s, 2H, 7-H); 6.62 (d, ³*J* = 4.8 Hz, 1H, 5-H); 6.90 (s, 2H, 10/12-H); 8.37 (d, ³*J* = 4.8, 1H, 6-H); 8.63 (s, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.95 (q, C-14/16); 20.90 (q, C-15); 32.82 (t, C-7); 37.10 (q, NCH₃); 122.66 (d, C-5); 126.17 (s, C-4); 128.98 (d, C-10/12); 131.55 (s, C-8); 136.29 (s, C-11); 137.27 (s, C-9/13); 150.65 (d, C-6); 154.70 (s, C-3); 155.80 (d, C-2); 164.81 (s, C=O).

¹H-NMR (CDCl₃) (Messung als Hydrochlorid): δ = 2.09 (s, 6H, 14/16-H); 2.31 (s, 3H, 15-H); 3.09 (s, 3H, NCH₃); 3.22 (s, 3H, NCH₃); 4.28 (s, 2H, 7-H); 6.95 (s, 2H, 10/12-H); 7.14 (d, ³*J* = 5.9 Hz, 1H, 5-H); 8.51 (d, ³*J* = 5.9, 1H, 6-H); 8.80 (s, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (CDCl₃) (Messung als Hydrochlorid): δ = 19.96 (q, C-14/16); 20.90 (q, C-15); 34.25 (t, C-7); 37.24 (q, NCH₃); 37.46 (q, NCH₃); 125.05 (d, C-5); 129.00 (s, C-4); 129.57 (d, C-10/12); 131.34 (s, C-8); 136.97 (s, C-9/13); 137.67 (s, C-11); 140.14 (d, C-6); 145.96 (d, C-2); 161.54 (s, C-3); 166.53 (s, C=O).

EI-MS: *m/z* (%) = 314 (42; M⁺); 242 (9); 119 (10); 112 (18); 72 (100 ; C(O)N(CH₃)₂-Kation).

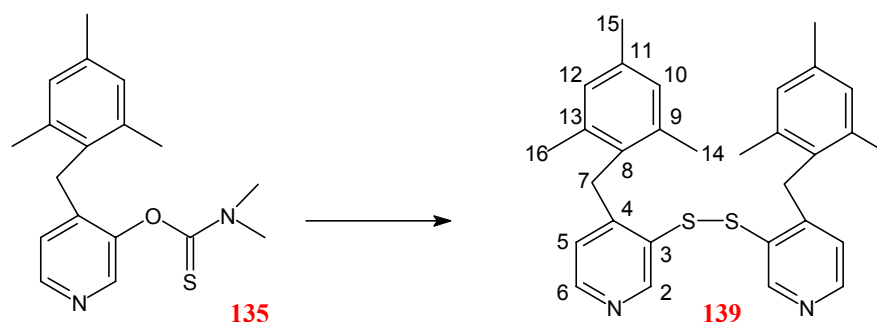
UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ε) = 206 nm (4.60); 214 (sh, 4.46); 238 (sh, 3.83); 244 (sh, 3.74); 254 (sh, 3.57); 280 (sh, 3.19); 292 (sh, 2.44).

IR (KBr): ν̃ = 3435 cm⁻¹ (w); 3073 (w); 3033 (w); 2988 (w); 2968 (w); 2948 (m); 2925 (m); 2858 (w); 1683 (vs); 1601 (w); 1580 (s); 1536 (w); 1484 (m); 1473 (m); 1462 (m); 1443 (m);

1421 (w); 1398 (m), 1363 (s), 1258 (m); 1109 (m); 1093 (s); 1062 (w); 1039 (w); 908 (w); 954 (m); 830 (w); 722 (w); 686 (m); 654 (w); 614 (w); 511 (w); 499 (w); 480 (w).

$C_{18}H_{22}N_2OS$ (314.4)	ber.:	C 68.76	H 7.05	N 8.91	S 10.20
	gef.:	C 68.77	H 7.08	N 8.67	S 10.51

Bis-[4-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-pyridin-3-yl]-disulfan (**139**)



5.45 g (17.33 mmol) **135** werden im Bombenrohr 30 min auf 300 °C erhitzt. Das schwarze Öl wird in heißem *n*-Hexan/EE (1:1) aufgenommen, filtriert, an SiO_2 adsorbiert und säulenchromatographisch (SiO_2/Et_2O) aufgetrennt. Man erhält neben 3.11 g **136** ($R_f = 0.4$) 1.66 g einer Mischfraktion ($R_f = 0.7$), die ein unbekanntes farbloses Öl und **139** enthält. **139** kristallisiert aus und kann durch Waschen mit Et_2O und Umkristallisation aus *n*-Hexan/EE (1:1) analysenrein erhalten werden. Ausb. 3.11 g (9.89 mmol; 57 %) **136** ($R_f = 0.4$), **139**: (Rohausbeute) 1.21 g (2.50 mmol; 29 %; $R_f = 0.7$). Schmp. 174 °C.

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2.09 (s, 12H, 14/16-H); 2.31 (s, 6H, 15-H); 4.15 (s, 4H, 7-H); 6.54 (d, $^3J = 5.0$ Hz, 2H, 5-H); 6.91 (s, 4H, 10/12-H); 8.31 (d, $^3J = 5.0$, 2H, 6-H); 8.61 (s, 2H, 2-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 19.97 (q, C-14/16); 20.97 (q, C-15); 32.52 (t, C-7); 122.52 (d, C-5); 129.16 (d, C-10/12); 131.00 (s, C-4); 131.78 (s, C-8); 136.64 (s, C-11); 137.08 (s, C-9/13); 150.50 (d, C-6); 151.34 (s, C-3); 152.65 (d, C-2).

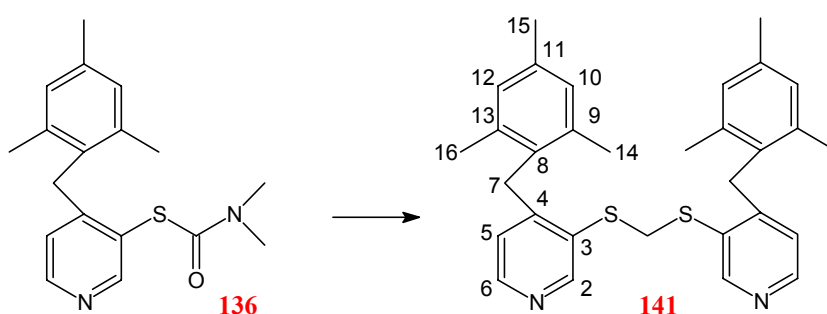
EL-MS: m/z (%) = 484 (13; M^+); 243 (26); 242 (100); 227 (62); 212 (44); 165 (10); 115 (8); 91 (7).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 206 nm (4.84); 214 (sh, 4.65); 232 (sh, 4.31); 238 (sh, 4.22); 244 (sh, 4.19); 256 (sh, 4.07); 264 (sh, 3.96); 272 (sh, 3.88); 298 (sh, 3.30).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3028 (m); 3003 (m); 2967 (s); 2944 (m); 2916 (s); 2858 (m); 2361 (m); 2341 (w); 1611 (m); 1574 (vs); 1537 (w); 1483 (s); 1442 (s); 1416 (m); 1392 (s); 1379 (m); 1313 (w); 1202 (w); 1097 (m); 1030 (m); 1013 (w); 958 (w); 882 (m); 848 (s); 826 (m); 719 (m); 612 (m); 531 (w); 508 (w); 441 (m); 417 (w).

$C_{30}H_{32}N_2S_2$ (484.7)	ber.:	C 74.34	H 6.65	N 5.78	S 13.23
	gef.:	C 74.06	H 6.42	N 5.42	S 13.14

Bis-[4-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-pyridin-3-yl-thio]-methan (**141**)



3.11 g (9.89 mmol) **136** werden mit 2.0 g (50 mmol) NaOH in 20 mL MeOH 4 h zum Sieden erhitzt. Die Reaktionslösung wird mit 6M HCl angesäuert, mit $NaHCO_3$ neutralisiert und mit je 50 mL CH_2Cl_2 und Wasser versetzt. Nach Phasentrennung, Extraktion der wäßrigen Phase mit 3×30 mL CH_2Cl_2 , Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 und Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt in CH_2Cl_2 aufgenommen. Nach langsamen Verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemp. erhält man farblose Kristalle, die durch Waschen mit Et_2O gereinigt werden. Ausb. 1.67 g (3.35 mmol; 68 %). Schmp. 172–174 °C

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2.10 (s, 12H, 14/16-H); 2.30 (s, 6H, 15-H); 4.03 (s, 4H, 7-H); 4.48 (s, 2H, -SCH₂S-); 6.53 (d, 3J = 5.0 Hz, 2H, 5-H); 6.91 (s, 4H, 10/12-H); 8.28 (d, 3J = 5.0, 2H, 6-H); 8.68 (s, 2H, 2-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 20.00 (q, C-14/16); 20.96 (q, C-15); 32.51 (t, C-7); 39.58 (t, SCH₂S); 122.22 (d, C-5); 129.13 (d, C-10/12); 131.09 (s, C-4); 131.24 (s, C-8); 136.56 (s, C-11); 137.06 (s, C-9/13); 148.94 (d, C-6); 150.44 (s, C-3); 150.93 (d, C-2).

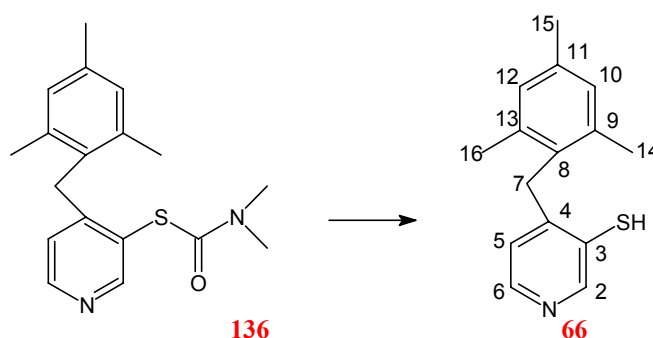
EI-MS: m/z (%) = 498 (22: M⁺); 257 (27); 256 (100; 4-Trimethylbenzyl-pyridin-3-yl-S-CH₂-Kation); 242 (30); 227 (19); 194 (18); 133 (62; Trimethylbenzyl-kation); 119 (13); 91 (10); 43 (12).

UV/Vis (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 206 nm (5.05); 224 (sh, 4.52); 250 (4.11); 268 (sh, 4.01); 274 (3.94).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3445 cm^{-1} (w); 3079 (w); 3029 (w); 3004 (w); 2966 (m); 2952 (m); 2919 (m); 2858 (w); 1612 (m); 1575 (s); 1483 (s); 1474 (s); 1457 (m); 1445 (s); 1417 (m); 1400 (s); 1379 (m); 1222 (w); 1206 (w); 1197 (m); 1099 (s); 1032 (m); 884 (m); 854 (s); 821 (m); 717 (w); 612 (m); 525 (w).

$\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{S}_2$ (498.7)	ber.:	C 74.66	H 6.87	N 5.62	S 12.86
	gef.:	C 74.43	H 6.93	N 5.53	S 12.97

4-(2,4,6-Trimethyl-benzyl)-pyridin-3-thiol **66**



4.77 g (15.17 mmol) **136** werden mit 4 g NaOH 3 h in 50 ml MeOH zum Sieden erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile werden abdestilliert, der feste Rückstand in H_2O aufgenommen und mit 2 M HCl versetzt, bis kein gelber Feststoff mehr ausflockt. Nach Filtrieren und Umkristallisieren des Feststoffes aus Et_2O erhält man **66** in Form feiner gelber Kristalle. Rohausbeute: 3.44 g (14.14 mmol; 93 %). Schmp. 103 °C.

Eine leichtere Reinigung ist möglich, wenn das Rohprodukt in Et_2O aufgenommen und durch Einleiten von gasförmigen HCl in das Hydrochlorid überführt wird. Eine analytische Probe des farblosen Hydrochlorides wurde durch Sublimation gewonnen. Schmp. (Hydrochlorid) 171–172 °C.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_4]\text{MeOH}$) –70 °C: δ = 2.08 (s, 6H, 14/16-H); 2.30 (s, 3H, 15-H); 4.13 (s, 2H, 7-H); 6.64 (d, 3J = 5.5 Hz, 1H, 5-H); 6.97 (s, 1H, 10/12-H); 7.89 (d, 3J = 5.5 Hz, 1H, 6-H); 8.41 (s, 1H, 2-H).

^{13}C -NMR ($[\text{D}_4]\text{MeOH}$) -70°C : $\delta = 20.17$ (C-14/16); 21.21 (C-15); 36.95 (C-7); 123.01 (C-5); 130.18 (C-10/12); 131.75 (C-8); 132.69 (C-4); 137.70 (C-11); 138.10 (C-9/13); 138.31 (C-2); 142.15 (C-6); 162.64 (C-3).

Bei Raumtemperatur sind die NMR Signale sehr breit und unscharf, vermutlich wegen einer reversiblen Protonenreaktion zwischen dem Pyridinstickstoff und der Thiolgruppe. Ein auswertbares Raumtemp.- ^{13}C -NMR-Spektrum ließ sich nicht erhalten. Bei -70°C kristallisiert das Produkt aus, daher wurde eine DEPT-Messung verzichtet. Die freie Base konnte nicht in DMSO vermessen werden, da innerhalb kurzer Zeit ein weißer Feststoff aus der Lösung ausfiel, der laut Massenspektrum das S-S-verbrückte Dimer ist.

^1H -NMR (CDCl_3) 200 MHz (Messung als Hydrochlorid): $\delta = 2.10$ (s, 6H, 14/16-H); 2.32 (s, 3H, 15-H); 3.99 (s, 2H, 7-H); 6.91 (d, $^3J = 5.9$ Hz, 1H, 5-H); 6.95 (s, 2H, 10/12-H); 8.17 (d, $^3J = 5.9$, 1H, 6-H); 9.69 (s, 1H, 2-H).

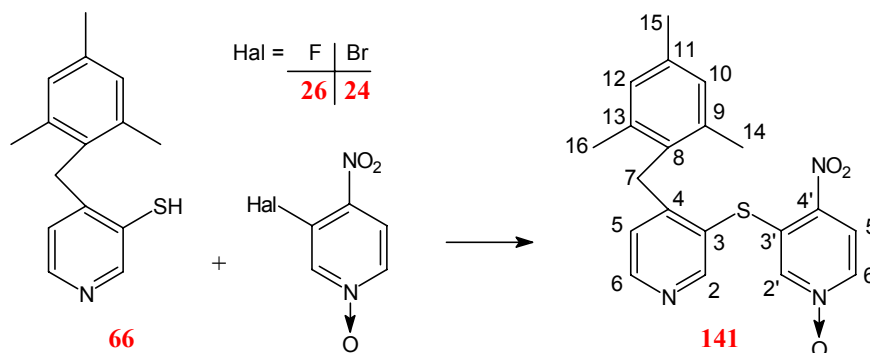
EI-MS: m/z (%) = 244 (18); 243 (100; M^+); 228 (21); 210 (20); 120 (64); 119 (74); 105 (20).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 206 nm (4.54); 216 (sh, 4.33); 240 (sh, 3.84); 276 (3.79); 294 (sh, 3.56); 300 (sh, 3.51); 310 (sh, 3.43); 326 (sh, 1.52).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3421$ cm^{-1} (w); 3413 (w); 3390 (w); 3004 (m); 2965 (m); 2942 (m); 2917 (s); 2858 (m); 1612 (m); 1577 (s); 1501 (m); 1483 (s); 1451 (s); 1422 (m); 1395 (m); 1271 (m); 1203 (w); 1126 (m); 1100 (m); 1032 (m); 961 (w); 880 (w); 852 (m); 824 (m); 799 (m); 733 (m); 719 (w); 614 (m); 545 (w); 735 (w).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NS}$ (243.4)	ber.:	C 74.03	H 7.04	N 5.76	S 13.17
	gef.:	C 73.45	H 7.05	N 5.55	S 13.14

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{ClNS}$ (279.8)	ber.:	C 64.38	H 6.48	N 5.00	S 11.46
(Hydrochlorid)	gef.:	C 64.54	H 6.53	N 4.97	S 11.60

4-(2,4,6-Trimethyl-benzyl)-4'-nitro-3,3'-thio-bispyridin-1'-oxid **227**

Variante I: 0.062 g (0.254 mmol) **66**, 0.044 g (0.280 mmol) **26** und 30.0 mg (0.296 mmol) Triethylamin werden in 5 mL THF 14 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile wird **227** dickschichtchromatographisch (SiO₂, CHCl₃/MeOH 9:1; R_f = 0.7) abgetrennt und aus EE/*n*-Hexan (1:1) umkristallisiert. Ausb. 76 mg (0.199 mmol; 78 %).

Variante II: 0.66 g (2.37 mmol) **66**-Hydrochlorid werden mit 0.27 g (4.74 mmol) KOH in 5 mL H₂O und 50 mL Toluol als azeotropes Schlepptmittel versetzt. Der nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile zurückbleibende Rückstand wird mit einer auf 0 °C abgekühlten Lösung von 0.62 g (2.8 mmol) **24** in 20 mL DMF versetzt. Nach 12 h Rühren wird das DMF i. Vak. (ca. 1 mbar) abdestilliert. Der Rückstand wird aus MeOH und EE/*n*-Hexan (1:1) umkristallisiert. Ausb. 0.466 g (1.22 mmol; 52 %). Schmp. 179 °C (Zers.).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.09 (s, 6H, 14/16-H); 2.26 (s, 3H, 15-H); 4.06 (s, 2H, 7-H); 6.85 (d, ³J = 5.1 Hz, 1H, 5-H); 6.86 (s, 2H, 10/12-H); 7.36 (d, ⁴J = 1.8, 1H, 2'-H); 7.92 (dd, ³J = 7.2, ⁴J = 1.8, 1H, 6'-H); 8.16 (d, ³J = 7.2, 1H, 5'-H); 8.58 (d, ³J = 5.1, 1H, 6-H); 8.77 (s, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.14 (q, C-14/16); 20.90 (q, C-15), 32.96 (t, C-7); 122.11 (d, C-5'); 124.42 (d, C-5); 129.28 (d, C-10/12); 130.07 (s, C-8); 135.98 (d, C-6'); 136.38 (d, C-2'); 136.90 (s, C-11); 136.95 (s, C-9/13); 137.85 (s, C-3'); 139.01 (s, C-4); 153.10 (d, C-6); 154.85 (s, C-3); 156.80 (d, C-2).

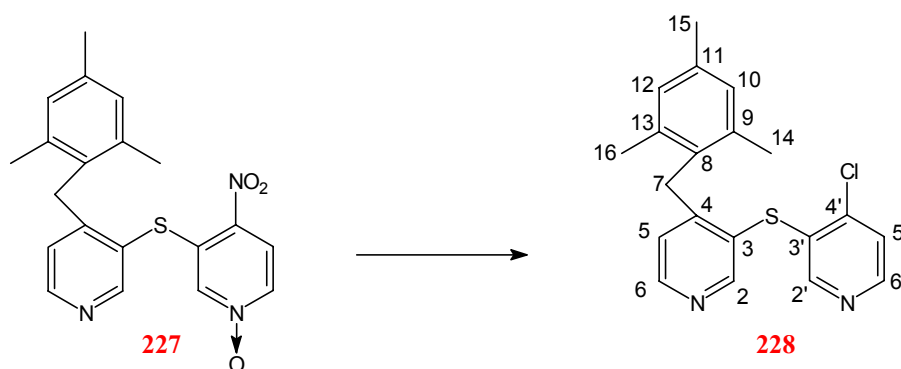
EI-MS: *m/z* (%) = 381 (0.8; M⁺); 365 (18); 364 (68); 353 (10); 336 (25); 335 (100; M⁺ – NO₂); 317 (30); 208 (38); 194 (42).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ε) = 204 nm (4.63); 214 (sh, 4.42); 220 (sh, 4.38); 242 (sh, 4.05); 260 (sh, 3.95); 288 (3.91); 334 (3.97); 352 (sh, 3.88); 364 (sh, 3.80); 376 (sh, 3.75).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3423 cm⁻¹ (m); 3115 (w); 3105 (w); 3067 (m); 3050 (m); 3007 (m); 2969 (m); 2940 (m); 2919 (m); 2857 (w); 1613 (w); 1592 (m); 1579 (m); 1553 (s, NO₂); 1504 (w); 1446 (m); 1417 (w); 1397 (m); 1339 (s, NO₂); 1295 (s); 1239 (s); 1229 (s); 1117 (w); 1100 (w); 1063 (s); 1033 (w); 933 (w); 963 (m); 849 (m); 826 (w); 648 (m); 615 (w); 484 (w).

C ₂₀ H ₁₉ N ₃ O ₃ S (381.4)	ber.:	C 62.98	H 5.02	N 11.02	S 8.40
	gef.:	C 62.75	H 5.02	N 10.76	S 8.76

4-(2,4,6-Trimethyl-benzyl)-4'-chlor-3,3'-dipyridin-thioether (**228**)



In 100 mL CHCl₃ werden 0.3 mL (3.43 mmol) PCl₃ und 0.37 g (0.97 mmol) **227** 1 h unter Rückfluß erhitzt, mit 3 ml POCl₃ versetzt und weitere 0.5 h am Sieden gehalten. Die Reaktionsmischung wird auf Eis gegeben und mit K₂CO₃ alkalisch gemacht. Nach Phasentrennung, Extraktion mit 3 × 30 mL CH₂Cl₂, Trocknen der vereinigten organischen Phasen über K₂CO₃, Entfernen des Lösungsmittels und Filtration über 40 g SiO₂ (Laufmittel Et₂O; R_f = 0.25) erhält man **228** als farbloses Öl, das sich im Laufe von mehreren Wochen zu einem Wachs verfestigt. Ausb. 0.334 g (0.950 mmol; 98 %). Schmp. 56–58 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.06 (s, 6H, 14/16-H); 2.29 (s, 3H, 15-H); 4.02 (s, 2H, 7-H); 6.63 (d, ³J = 5.1 Hz, 1H, 5-H); 6.90 (s, 2H, 10/12-H); 7.38 (d, ³J = 5.1, 1H, 5'-H); 8.16 (s, 1H, 2'-H); 8.38 (d, ³J = 5.1, 1H, 6'-H); 8.39 (d, ³J = 5.1, 1H, 6-H); 8.59 (s, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.88 (q, C-14/16); 20.92 (q, C-15); 32.52 (t, C-7); 122.95 (d, C-5); 124.71 (d, C-5'); 127.83 (s, C-4); 129.16 (d, C-10/12); 130.71 (s, C-8); 131.95 (s, C-3'); 136.64 (s, C-11); 137.03 (s, C-9/13); 143.40 (s, C-4'); 148.33 (d, C-6'); 150.18 (d, C-2'); 150.60 (d, C-6); 152.28 (s, C-3); 153.93 (d, C-2).

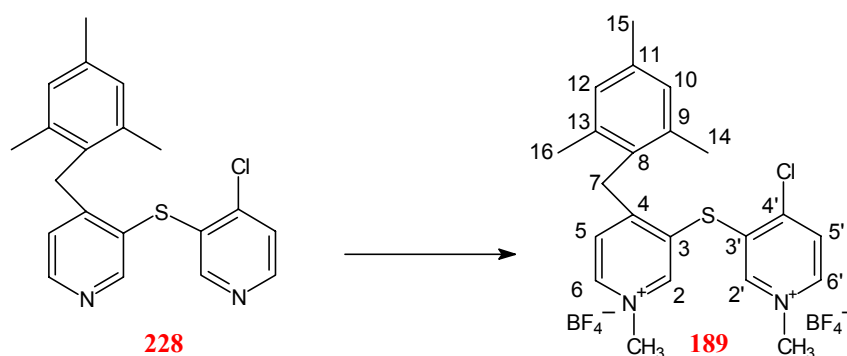
EL-MS: m/z (%) = 356 (20; $M^+ {}^{37}\text{Cl}$); 354 (48; $M^+ {}^{35}\text{Cl}$); 319 (100; $M^+ - \text{Cl}$); 194 (10); 149 (12); 133 (6); 119 (34); 57 (10).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 206 nm (4.60); 212 (sh, 4.50); 218 (sh, 4.42); 222 (sh, 4.34); 250 (3.98); 356 (sh, 3.93); 288 (3.75).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3425 cm^{-1} (w); 3423 (w); 3033 (m); 3005 (m); 2967 (m); 2939 (m); 2921 (s); 2857 (m); 2231 (w); 1912 (w); 1614 (m); 1578 (s); 1542 (s); 1485 (m); 1459 (s); 1445 (s); 1418 (m); 1394 (s); 1270 (m); 1099 (m); 1078 (m); 1027 (s); 854 (m); 825 (s); 743 (m); 729 (m); 720 (m); 690 (m); 614 (m).

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{S}$ (354.9)	ber.:	C 67.69	H 5.40	N 7.89
	gef.:	C 67.85	H 5.67	N 7.59

1,1'-Dimethyl-4-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-4'-chlor-3,3'-thio-bispyridinium-ditetrafluorborat (**189**)



Zu einer Lösung von 0.60 g (1.41 mmol) **228** in 30 mL CH_2Cl_2 werden 0.42 g (2.82 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluorborat gegeben. Die Lösung wird 1 h unter Rückfluß erhitzt, mit 1 mL MeOH versetzt und von den leichtflüchtigen Bestandteilen befreit. Nach Waschen des gelblichen festen Rückstandes mit 3×50 mL Et_2O erhält man **189** als weißes Pulver. Ausb. 0.69 g (87 %; 1.13 mmol). Schmp.: Die feinkristalline Substanz färbt sich bei Temperaturen über 150 °C langsam blau und schmilzt bei 214 °C.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): δ = 2.17 (s, 6H, 14/16-H); 2.25 (s, 3H, 15-H); 4.42 (s, 3H, NCH_3); 4.45 (s, 3H, NCH_3); 4.46 (s, 2H, 7-H); 6.94 (s, 2H, 10/12-H); 7.46 (d, 3J = 6.5 Hz, 1H, 5-H); 8.43 (d, 3J = 6.5, 1H, 6-H); 8.79 (s, 1H, 2-H); 8.89 (dd, 3J = 6.4, 4J = 1.0, 1H, 5'-H); 8.99 (dd, 3J = 6.4, 4J = 1.0, 1H, 6'-H); 9.13 (s, 1H, 2'-H).

^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): δ = 20.15 (q, C-14/16); 20.92 (q, C-15); 34.65 (t, C-7); 48.64 (q, NCH_3); 49.13 (q, NCH_3); 128.08 (d) und 129.83 (d, C-5/5'); 130.09 (s, C-4); 130.16 (d, C-10/12); 131.20 (s, C-8); 136.43 (s, C-3'); 138.19 (s, C-11); 138.23 (s, C-9/13); 146.38 (d, C-6'); 146.60 (d, C-2'); 147.54 (d, C-6); 149.79 (d, C-2); 152.60 (s, C-4'); 164.05 (s, C-3).

FAB-MS pos. (NBA): m/z (%) = 471 (100; $\text{Cat}^{2+} \text{}^{35}\text{Cl}$; BF_4^-); 371 (24; $\text{Cat}^{2+} \text{}^{37}\text{Cl} - \text{CH}_3^+$); 369 (72; $\text{Cat}^{2+} \text{}^{35}\text{Cl} - \text{CH}_3^+$); 250 (64); 149 (62).

Cat $^{2+}$ BF $_4^-$ -Isotopenmuster: 474 (8); 473 (38; $\text{Cat}^{2+} \text{}^{37}\text{Cl}$; BF_4^-); 472 (32); 471 (100; $\text{Cat}^{2+} \text{}^{35}\text{Cl}$; BF_4^-); 470 (28; $\text{Cat}^{2+} \text{}^{35}\text{Cl} - \text{H}$; BF_4^-).

FAB-MS neg. (NBA): m/z (%) = 645 (10; 3BF_4^- ; Cat^{2+}); 87 (100; BF_4^-).

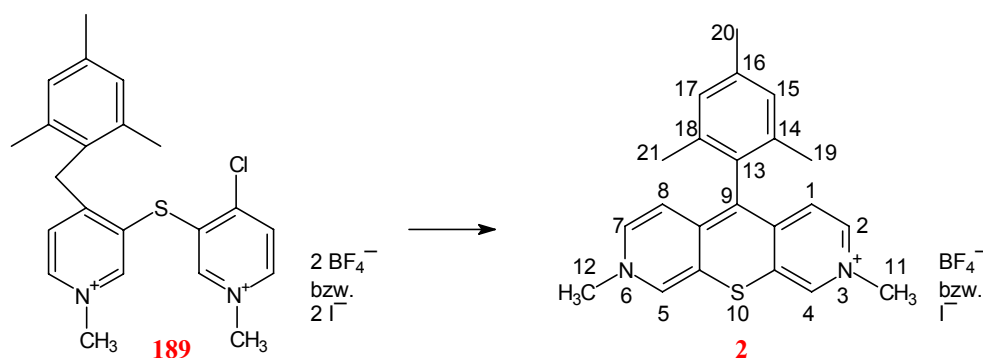
3BF $_4^-$ Cat $^{2+}$ -Isotopenmuster: 648 (6); 647 (39; 3BF_4^- ; $\text{Cat}^{2+} \text{}^{37}\text{Cl}$); 646 (46); 645 (100; 3BF_4^- ; $\text{Cat}^{2+} \text{}^{35}\text{Cl}$); 644 (66); 643 (16).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 204 nm (4.71); 222 (sh, 4.38); 228 (sh, 4.34); 258 (sh, 3.96); 290 (3.77); 318 (sh, 3.55); 340 (sh, 2.91); 610 (2.55).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3422 cm^{-1} (m); 3117 (m); 3107 (m); 3089 (m); 3045 (s); 3012 (m); 2921 (m); 2860 (w); 1631 (s); 1479 (s); 1296 (m); 1209 (w); 1059 (vs); 1037 (vs); 887 (w); 856 (w); 538 (w); 525 (w).

$\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{B}_2\text{ClF}_8\text{N}_2\text{S}$ (558.6) ber.:	C 47.31	H 4.51	N 5.02	S 5.74
gef.:	C 47.34	H 4.63	N 4.70	S 5.92

3,6-Dimethyl-9-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-3,6-diaza-10-thio-xanthylum-tetrafluoroborat (**2**)



0.67 g (1.12 mmol) **189**, wird mit 0.4 mL (5.3 mmol) Triethylamin in 30 mL CH_3CN 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile i. Vak. wird der Rückstand in

50 mL CH_2Cl_2 aufgenommen und mit 3×50 mL 1.5 M wäßriger NaBF_4 gewaschen. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet. Das CH_2Cl_2 wird abdestilliert, der Farbstoff in MeOH aufgenommen und in der Kälte mit *n*-Hexan/ Et_2O ausgefällt. Ausb. 0.40 g (0.92 mmol; 83 %). Schmp. 229 °C.

*Analog wurde das Iodid hergestellt, das instabiler als das Tetrafluoroborat ist, so daß diese Verbindung nicht charakterisiert werden konnte. Eine analysenreine Probe des Iodides von **2** ließ sich nicht präparieren.*

^1H -NMR (CDCl_3) Messung als Iodid: δ = 2.14 (s, 6H, 19/21-H), 2.27 (s, 3H, 20-H), 3.68 (s, 6H, 11/12-H), 5.16 (d, 3J = 7.1 Hz, 2H, 1/8-H), 6.87 (s, 2H, 15/17-H), 7.29 (d, 4J = 1.6, 2H, 4/5-H), 7.33 (dd, 3J = 7.1, 4J = 1.6, 2H, 2/7-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3) Messung als Iodid: δ = 19.18 (q, C-19/21); 21.03 (q, C-20); 44.28 (q, C-11/12); 109.52 (s, C-9); 110.66 (d, C-1/8); 119.97 (s, C-4a/10a); 129.92 (d, C-15/17); 131.55 (s, C-13); 133.84 (d, C-4/5); 138.15 (s, C-14/18); 138.18 (s, C-16); 142.57 (d, C-2/7); 149.61 (s, C-8a/9a).

FAB-MS pos. (NBA): m/z (%) = 332 (6); 347 (100; Cat^+); 781 (0.34; $2\text{Cat}^+ \text{BF}_4^-$).

FAB-MS neg. (NBA): m/z (%) = 87 (100; BF_4^-); 240 (36; NBA BF_4^-); 521 ($\text{Cat}^+ 2\text{BF}_4^-$); 954 (2.4; $2\text{Cat}^+ 3\text{BF}_4^- - \text{H}$).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 204 nm (4.62); 256 (4.23); 322 (4.57); 404 (3.67); 608 (4.18).

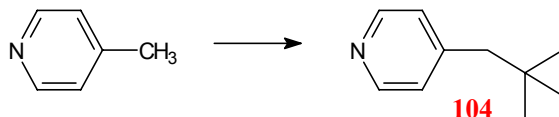
UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 230 nm (4.19); 258 (4.25); 324 (4.56); 408 (3.70); 620 (4.20).

IR (KBr) Messung als Iodid: $\tilde{\nu}$ = 3424 cm^{-1} (w); 3005 (w); 2971 (w); 2934 (w); 2854 (w); 2697 (w); 2605 (w); 1652 (m); 1600 (s); 1502 (m); 1477 (m); 1455 (m); 1416 (s); 1363 (s); 1194 (s); 1164 (s); 1127 (m); 1077 (m); 962 (w); 949 (w); 929 (w); 853 (m); 821 (m); 743 (w); 699 (w); 616 (w); 592 (w); 536 (w).

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{BF}_4\text{N}_2\text{S}$ (434.3)	ber.:	C 60.84	H 5.34	N 6.45	S 7.38
	gef.:	C 60.71	H 5.37	N 6.65	S 7.18

7.9 Von 4-Picolin ausgehende Synthesen

4-(Neopentyl)-pyridin (**104**)



Zu einer Lösung aus 33.50 mmol LDA [aus 25.8 mL *n*-BuLi (15.8 mL 1.3 M in *n*-Hexan) und 5.2 mL (36.9 mmol) Diisopropylamin] in 50 mL THF werden 3.12 g (33.50 mmol) 4-Methylpyridin gegeben. Die Lösung wird 20 min bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 4 mL (33.50 mmol) 2-Iod-2-methyl-propan versetzt. Die Reaktionslösung wird über 1 h auf Raumtemp. erwärmt. Die Lösungsmittel werden entfernt und Rückstand in je 50 mL CH_2Cl_2 und Wasser aufgenommen. Nach Phasentrennung, Extraktion der wäßrigen Phase mit $2 \times 30\text{ mL CH}_2\text{Cl}_2$, Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 und Entfernen des Lösungsmittels werden 3.8 g einer schwarzen Flüssigkeit erhalten, die nach Säulenchromatographie ($\text{SiO}_2/\text{Et}_2\text{O}$; $R_f = 0.5$) und anschließender Kugelrohrdestillation **104** als farblose Flüssigkeit liefert. Ausb. 1.49 g (9.96 mmol; 30 %). Sdp. $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Kugelrohr)/2 mbar.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.92$ (s, 9H, CH_3); 2.48 (s, 2H, CH_2); 7.05 (dd, $^3J = 4.4\text{ Hz}$, $^4J = 1.5$, 2H, 3/5-H); 8.49 (dd, $^3J = 4.4$, $^4J = 1.5$, 2H, 2/6-H).

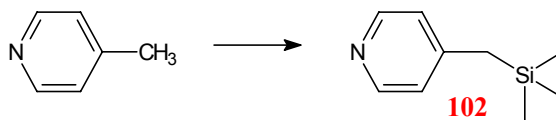
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 29.34$ (q, CH_3); 31.77 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 49.62 (t, CH_2); 125.86 (d, C-3/5); 148.56 (s, C-4); 149.17 (d, C-2/6).

EI-MS: m/z (%) = 149 (10; M^+); 134 (24); 93 (100; $\text{M}^+ - t\text{-Butyl}$); 57 (27).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 206 nm (3.83); 242 (sh, 3.09); 254 (sh, 3.30); 258 (3.33); 260 (sh, 3.26); 262 (sh, 3.22); 264 (sh, 3.22).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3068\text{ cm}^{-1}$ (w); 3024 (w); 2989 (w); 2957 (s); 2910 (m); 2868 (m); 1935 (w); 1606 (s); 1596 (s); 1558 (m); 1477 (m); 1467 (w); 1416 (s); 1366 (s); 1236 (w); 1223 (w); 994 (m); 848 (w); 810 (s); 722 (w); 607 (s).

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$ (149.2)	ber.:	C 80.48	H 10.13	N 9.39
	gef.:	C 80.73	H 10.17	N 9.51

4-Pyridyl-trimethylsilylmethan (**102**)

Zu einer Lösung von 30.0 mmol LDA [aus 4.2 mL (30.0 mmol) Diisopropylamin und 0.03 mol *n*-BuLi (20 mL 1.5 M in *n*-Hexan)] in 50 mL THF werden bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2.80 g (30.0 mmol) 4-Methylpyridin gegeben. Die Lösung wird auf Raumtemp. erwärmt (30 min), nach 15 min wieder auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und mit 3.8 mL (30.0 mmol) Chlortrimethylsilan versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. (ca. 1 h) wird mit 40 mL H_2O versetzt und mit $2 \times 30\text{ mL Et}_2\text{O}$ extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über K_2CO_3 und Entfernen des Lösungsmittels wird **102** aus dem gelben Rohprodukt nach Vakuumdestillation als farblose, instabile Flüssigkeit erhalten. Ausbeute: 4.5 g (27.3 mmol; 91 %). Sdp. $43\text{ }^{\circ}\text{C}/0.2\text{ mbar}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.02$ (s, 9H, CH_3); 2.07 (s, 2H, CH_2); 6.89 (dd, $^3J = 4.5\text{ Hz}$, $^4J = 1.5$, 2H, 3/5-H); 8.38 (dd, $^3J = 4.5$, $^4J = 1.5$, 2H, 2/6-H).

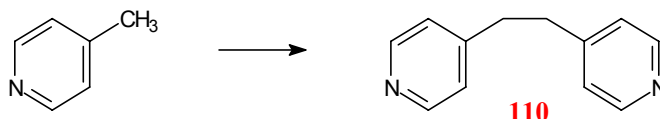
Die Verschiebungen sind auf das CHCl_3 Restprotonensignal ($\delta = 7.25\text{ ppm}$) bezogen.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -2.03$ (q, CH_3), 27.38 (t, CH_2); 123.50 (d, C-3/5); 149.32 (d, C-2/6); 150.23 (q, C-4).

EI-MS: m/z (%) = 166 (16, $\text{M}^+ \text{}^{29}\text{Si}$); 165 (75; $\text{M}^+ \text{}^{28}\text{Si}$); 150 (22); 147 (12); 93 (28); 73 (100; SiMe_3 -Kation); 45 (14).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 202 nm (3.81); 210 (sh, 3.79); 222 (3.97); 242 (sh, 3.37); 250 (3.26); 258 (3.24); 264 (3.08); 266 (sh, 2.96); 274 (2.27).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3417\text{ cm}^{-1}$ (w); 3407 (w); 3065 (m); 3021 (m); 2957 (s); 2898 (m); 2303 (w); 1932 (w); 1600 (vs); 1556 (w); 1493 (w); 1416 (m); 1250 (vs); 1214 (m); 1148 (m); 992 (m); 849 (vs); 817 (m); 689 (m); 601 (m); 559 (s).

1,2-Bis-4-pyridyl-ethan (**110**)

Zu einer Lösung von 20.0 mmol LDA [aus 3.1 mL (22.0 mmol) Diisopropylamin und 20.0 mmol *n*-BuLi (12.5 mL 1.6 M in *n*-Hexan)] in 50 mL THF werden bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1.86 g (20.0 mmol) 4-Methylpyridin gegeben. Die Lösung wird über 20 min auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und mit 2.2 mL (25.0 mmol) 1,2-Dibromethan versetzt, wobei sich die Reaktionslösung sofort trübt und die Temperatur um $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ansteigt. Nach Zugabe von 50 mL H_2O , Phasentrennung, Extraktion mit $3 \times 40\text{ mL CH}_2\text{Cl}_2$, Trocknen der vereinigten organischen Phasen über K_2CO_3 und Entfernen des Lösungsmittels wurden 3.86 g Rohprodukt erhalten. Ausb. (GC): 3.24 g (17.6 mmol, 84 %). Schmp. $103\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Der Anteil des Hauptproduktes am Rohprodukt beträgt 88 % (^1H -NMR-Spektrum). Das erwartete 4-Brommethyl-pyridin konnte nicht isoliert werden. Für die Reinigung durch Umkristallisation aus CH/EE sowie die GC-Untersuchung danke ich Dr. André Bahl.

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.94$ (s, 4H; $-\text{CH}_2-$); 7.07 (dd, $^3J = 4.4\text{ Hz}$, $^4J = 1.5$, 4H; 3/5-H); 8.50 (dd, $^3J = 4.4$, $^4J = 1.5$, 4H; 2/6-H).

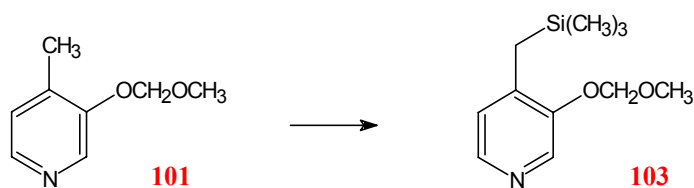
^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 35.58$ ($-\text{CH}_2-$); 123.65 (C-3/5); 149.26 (C-4); 149.76 (C-2/6).

EL-MS: m/z (%) = 184 (100; M^+); 92 (60); 65 (16).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 206 nm (4.14); 234 (sh, 3.21); 142 (sh 3.38); 254 (sh, 3.59); 256 (3.62); 262 (sh, 3.50); 264 (sh, 3.49); 270 (sh, 2.62).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3444\text{ cm}^{-1}$ (w); 3429 (w); 3411 (w); 3066 (w); 3030 (m); 2989 (w); 2977 (w); 2948 (m); 2926 (m); 2897 (w); 2859 (w); 1947 (w); 1867 (w); 1714 (w); 1687 (w); 1596 (s); 1558 (s); 1494 (s); 1455 (m); 1414 (s); 1218 (m); 1079 (w); 991 (s); 828 (s); 808 (m); 547 (s); 516 (m).

3-Methoxymethoxy-4-(trimethylsilanyl)-methyl-pyridin (**103**)



Zu einer Lösung von 17.7 mmol LDA [aus 17.7 mmol *n*-BuLi (12.7 mL 1.4 M in *n*-Hexan) und 2.8 mL (19.5 mmol) Diisopropylamin] in 40 mL THF werden bei -70°C 17.7 mmol **101** gegeben. Die Lösung wird während 30 min auf Raumtemp. erwärmt, wobei sich eine gelbe

Suspension bildet, die allmählich bräunlich wird. Durch Abkühlen auf -70°C und Zugabe von 2.2 mL (17.7 mmol) Chlortrimethylsilan entsteht eine rote Lösung. Nach Erwärmen auf Raumtemp. (ca. 1 h), Zugabe von 50 mL H_2O , Phasentrennung, Extraktion der wäßrigen Phase mit $3 \times 30\text{ mL Et}_2\text{O}$, Trocknen der vereinigten organischen Phasen über K_2CO_3 und Entfernen des Lösungsmittels wird eine gelbe Flüssigkeit erhalten, die noch geringe Mengen an **101** enthält. Durch Vakuumdestillation wird **103** als farblose Flüssigkeit erhalten. Ausb. 3.109 g (13.80 mmol; 78 %). Sdp. $80^{\circ}\text{C}/0.13\text{ mbar}$.

*Die Verbindung ist unbeständig. Es kommt auch bei gereinigter Substanz zu einer Abspaltung der Trimethylsilylgruppe unter Rückbildung von **101**. Eine saure Schutzgruppenabspaltung ohne Verlust der Trimethylsilylgruppe gelang ebenfalls nicht.*

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.11$ (s, 9H, CH_3); 2.02 (s, 2H, CH_2); 3.36 (s, 3H, OCH_3); 5.06 (s, 2H, OCH_2O); 6.77 (d, $^3J = 4.9\text{ Hz}$, 1H, 5-H); 7.97 (d, $^3J = 4.9$, 1H, 6-H); 8.35 (s, 1H, 2-H).

Die Verschiebungen sind auf das CHCl_3 Restprotonensignal ($\delta = 7.25\text{ ppm}$) bezogen.

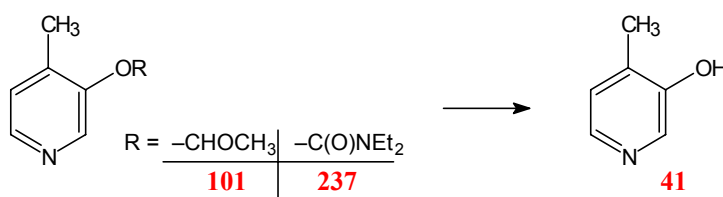
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -1.90$ (q, CH_3); 20.49 (t, CH_2); 55.90 (q, OCH_3); 94.85 (t, OCH_2O); 123.94 (d, C-5); 135.82 (d, C-2); 139.00 (s, C-4); 142.75 (d, C-6); 151.31 (s, C-3).

EL-MS: m/z (%) = 225 (0.8; $\text{M}^+ {}^{29}\text{Si} - \text{H}$); 224 (2.2; $\text{M}^+ {}^{28}\text{Si} - \text{H}$); 210 (8); 180 (3.8; $\text{M}^+ - 3\text{CH}_3$); 149 (7); 148 (14); 147 (100); 75 (15); 73 (18); 45 (38).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 206 nm (4.29); 226 (3.87); 230 (sh, 3.84); 266 (sh, 3.49); 272 (3.58); 280 (sh, 3.47); 290 (sh, 2.37).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3406\text{ cm}^{-1}$ (w); 3398 (w); 3040 (w); 2996 (w); 2956 (m); 2901 (m); 2827 (w); 1590 (m); 1494 (m); 1422 (m); 1402 (m); 1246 (s); 1214 (w); 1193 (m); 1181 (m); 1152 (s); 1085 (m); 1052 (s); 1000 (s); 924(w); 854 (vs); 697 (w); 609 (m).

4-Methyl-pyridin-3-ol (**41**)^[15, 105]



41 ist in Wasser besser löslich als in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

Variante I, R = CH₂OCH₃: 4.96 g (32.20 mmol) **101** und 6 mL 12 M HCl werden in 40 mL MeOH 1 h unter Rückfluß erhitzt und bis zur Trockene eingedampft. Der Feststoff wird in 3 mL 24 M NaOH aufgenommen. Die entstehende Suspension wird mit 4 × 20 mL CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über K₂CO₃ getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und i. Vak. umkondensiert (104 °C/0.05 mbar). Ausb. 2.40 g (22.0 mmol; 68 %). Smp. 120–121 °C.

Variante II, R = C(O)NEt₂: 16.6 g (79.5 mmol) **237** und 4.0 g NaOH werden 1 h in 50 mL MeOH unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wird mit Essigsäure sauer gemacht, mit NaHCO₃ neutralisiert, und i. Vak. (ca. 400 mbar) eingedampft. Der Rückstand wird mit CH₂Cl₂ extrahiert, vom Lösungsmittel befreit und aus *n*-Hexan/Et₂O umkristallisiert. Ausb. 7.1 g (65.2 mmol; 82 %).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.32 (s, 3H, CH₃); 7.15 (d, ³J = 4.9 Hz, 1H, 5-H); 7.96 (d, ³J = 4.9, 1H, 6-H); 8.20 (s, 1H, 2-H).

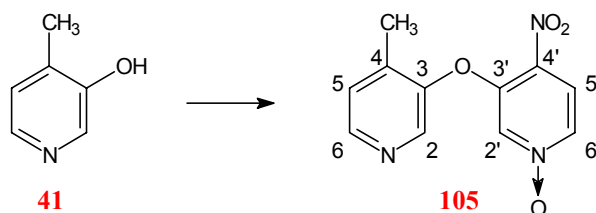
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15.87 (q, CH₃); 126.50 (d, C-5); 134.62 (d, C-2); 136.45 (s, C-4); 138.64 (d, C-6); 154.51 (s, C-3).

EI-MS: *m/z* (%) = 109 (100; M⁺); 91 (12); 80 (42); 53 (20); 44 (18); 40 (39).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ε) = 202 nm (3.86); 216 (3.73); 276 (3.62); 316 (2.24).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3435 cm⁻¹ (w); 3429 (w); 3041 (w); 2979 (m); 2957 (m); 2924 (m); 2887 (m); 2860 (m); 2801 (w); 2707 (s); 2611 (s); 2568 (s); 2535 (s); 2495 (s); 1868 (w); 1861 (w); 1831 (w); 1826 (w); 1822 (w); 1604 (s); 1580 (m); 1448 (s); 1426 (vs); 1389 (w); 1369 (w); 1298 (s); 1271 (vs); 1251 (m); 1201 (s); 1074 (s); 900 (w); 871 (w); 831 (m); 821 (s); 574 (m); 553 (m); 538 (m); 442 (w).

C ₆ H ₇ NO (109.1)	ber.:	C 66.04	H 6.47	N 12.84
	gef.:	C 65.81	H 6.41	N 12.80

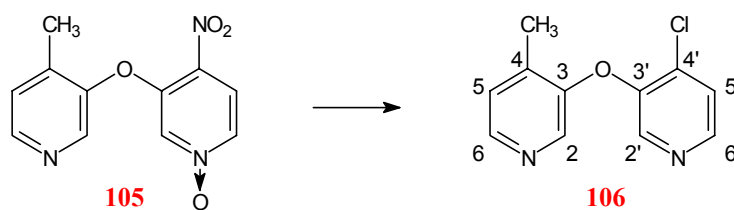
4'-Nitro-4-methyl-3,3'-oxy-bispyridin-1'-oxid (**105**)^[15]

Die Darstellung erfolgt analog der von Eggers^[15]. Ausb.: 65 % (Lit.^[15]: 67 %). Die spektroskopischen Daten (Smp, NMR, IR, Masse) stimmen mit den Literaturdaten überein.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.32 (s, 3H, CH₃), 7.30 (d, ³J = 4.9 Hz, 1H, 5-H); 7.70 (d, ⁴J = 1.8, 1H, 2'-H); 7.97 (dd, ³J = 7.2, ⁴J = 1.8, 1H, 6'-H); 8.05 (d, ³J = 7.2, 1H, 5'-H); 8.34 (s, 1H, 2-H); 8.47 (d, ³J = 4.9, 1H, 6-H).

UV/Vis (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 206 nm (4.31); 230 (sh, 3.95); 240 (sh, 3.93); 260 (3.92); 268 (sh, 3.89); 328 (4.03).

C ₁₁ H ₉ N ₃ O ₄ (247.2)	ber.:	C 53.45	H 3.67	N 17.00
	gef.:	C 53.54	H 3.69	N 16.89

4-Methyl-4'-chlor-3,3'-oxy-bispyridin (**106**)^[15]

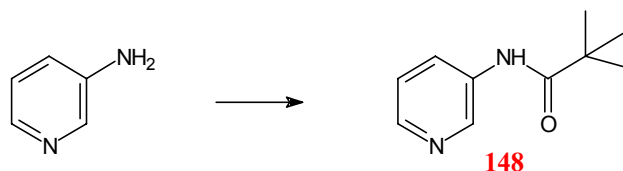
In 100 mL CHCl₃ werden 7.5 mL (85.2 mmol) PCl₃ und 6.58 g (26.6 mmol) **105** 1 h unter Rückfluß erhitzt, mit 15 mL POCl₃ versetzt und weitere 0.5 h beim Sieden gehalten. Die Reaktionsmischung wird auf Eis gegeben und mit K₂CO₃ alkalisch gemacht. Nach Phasentrennung, Extraktion mit 3 × 50 mL CH₂Cl₂, Trocknen der vereinigten organischen Phasen über K₂CO₃, Entfernen des Lösungsmittels und Filtration über Kieselgel (SiO₂/Et₂O; R_f = 0.2) erhält man **106** als farblose Flüssigkeit, die langsam kristallisiert. Ausb. 3.82 g (17.30 mmol; 65 %). (Lit.^[15]: 49 %). Die spektroskopischen Daten (Schmp, NMR, IR, Masse) stimmen mit den Literaturdaten überein.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.34 (s, 3H, CH_3); 7.23 (d, 3J = 4.8 Hz, 1H, 5-H); 7.45 (d, 3J = 5.2, 1H, 5'-H); 8.10 (s, 1H, 2-H); 8.17 (s, 1H, 2'-H); 8.33 (d, 3J = 5.2, 1H, 6'-H); 8.34 (d, 3J = 4.8, 1H, 6-H).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 202 nm (4.11); 206 (sh, 4.02); 218 (4.04); 278 (3.91); 300 (sh, 2.34).

7.9 Synthesen zur Herstellung von 3,6-Diaza-acridinylium-farbstoffen

2,2-Dimethyl-*N*-(3-pyridinyl)-propanamid (**148**)^[60, 112]

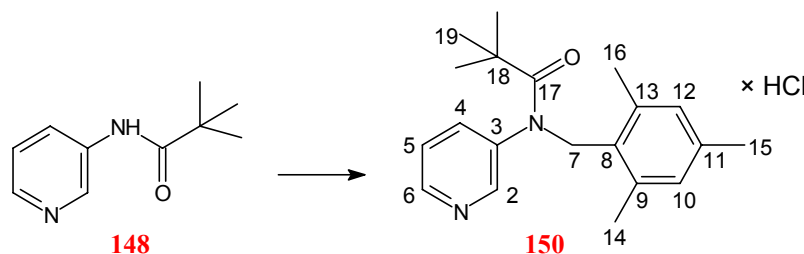


Herstellung nach Turner^[60]. Ausbeute: 64 % (Lit. 73 %^[60], 99 %^[112]).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.31 (s, 9H, CH_3); 7.26 (dd, 3J = 8.3 Hz, 3J = 4.7, 1H, 5-H); 8.11 (ddd, 3J = 8.3, 4J = 2.5, 4J = 1.5, 1H, 4-H); 8.19 (s (*breit*), 1H, NH); 8.30 (dd, 3J = 4.7, 4J = 1.5, 1H, 6-H); 8.61 (d, 4J = 2.5, 1H, 2-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 27.17 (q, CH_3); 39.55 (s, CCH_3); 123.45 (d, C-5); 127.79 (d, C-4); 135.10 (s, C-3); 141.70 (d, C-6); 144.85 (d, C-2); 177.50 (s, C=O).

2,2-Dimethyl-*N*-(pyridin-3-yl)-*N*-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-propanamid Hydrochlorid (**150**)



Zu einer Lösung von 22.44 mmol LDA [aus 3.20 mL (22.44 mmol) Diisopropylamin und 22.44 mmol *n*-BuLi (9.0 mL 2.5 M in *n*-Hexan)] in 30 mL THF wird bei -78°C eine Lösung von 4.00

g (22.44 mmol) **148** in 30 mL THF getropft. Nach 20 min Rühren werden 3.79 g (22.44 mmol) 2,4,6-Trimethylbenzylchlorid in 30 mL THF zugetropft.

Nach Erwärmen auf Raumtemp. (ca. 2 h) wird das Lösungsmittel i. Vak. (ca. 400 mbar) abdestilliert. Der ölige Rückstand wird in CH_2Cl_2 aufgenommen und mit 100 mL 2 M NaOH gewaschen. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase mit 3×50 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden auf Volumen von etwa 30 mL eingengt, und mit 100 mL 4 M HCl verrührt, wobei das Produkt in das Hydrochlorid überführt wird. Nach Phasentrennung, Extraktion der wässrigen Phase mit 3×30 mL CH_2Cl_2 und Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 wird das farblose Produkt mit *n*-Pentan in der Kälte ausgefällt. Ausb. 2.30 g (6.63 mmol; 33 %). Schmp. 166–167 °C.

Die Verbindung ist instabil. Farblose Lösungen, auch des stabileren Hydrochlorides, werden innerhalb weniger Minuten schwarz, eine vollständige Charakterisierung war daher nicht möglich.

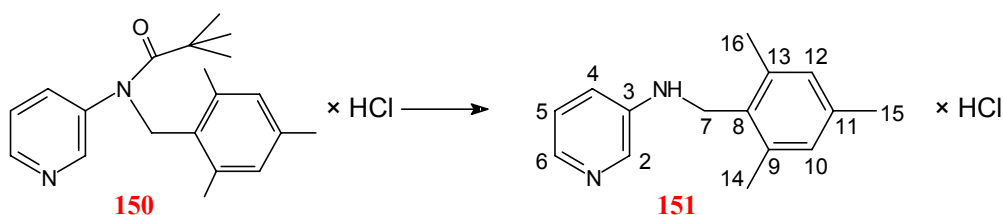
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), 200 MHz: δ = 1.29 (s, 9H, 19-H); 2.24 (s, 6H, 14/16-H); 2.33 (s, 3H, 15-H); 5.45 (s, 2H, 7-H); 6.99 (s, 2H, 10/12-H); 7.06 (d, J = 8.5 Hz, 1H, 4-H); 7.34 (m, 1H, 5-H); 8.11 (d, J = 8.5, 1H, 6-H); 9.72 (s, 1H, 2-H).

*Ein besser aufgelöstes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum war wegen der Unbeständigkeit von **150** nicht zu erhalten.*

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), 50 MHz: δ = 19.57 (q, C-14/16); 20.95 (q, C-15); 28.61 (q, C-19); 40.17 (s, C-18); 57.85 (t, C-7); 124.25 (s, C-8); 125.96 (d) und 126.20 (d, C-4/C-5); 129.17 (s, C-8); 129.95 (d, C-10/12); 138.00 (d) und 138.55 (d, C-2, C-6); 138.51 (s, C-9/13); 140.47 (C-3); 186.80 (s, C=O).

EI-MS: m/z (%) = 310 (1; M^+); 253 (26); 134 (11); 133 (100; Trimethylbenzyl-kation).

N-Pyridin-3-yl-*N*-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-amin Hydrochlorid (**151**)



1.15 g (3.32 mmol) des Hydrochlorides von **150** werden mit 3 mL 12 M HCl in 50 mL MeOH

15 h unter Rückfluß erhitzt und i. Vak. (ca. 700 mbar) vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in wenig EtOH aufgenommen, und die Lösung in der Kälte mit *n*-Pentan überschichtet. Nach einiger Zeit bilden sich farblose Kristalle. Ausb. 0.40 g (1.51 mmol; 45 %). Schmp. 258 °C.

¹H-NMR ([D₄]MeOH): δ = 2.28 (s, 6H, 14/16-H); 2.31 (s, 3H, 15-H); 5.75 (s, 2H, 7-H); 7.04 (s, 2H, 10/12-H); 7.61–7.66 (m, 2H, 4/5-H); 7.86 (d, ⁴*J* = 1.0 Hz, 1H, 2-H); 7.89–7.90 (m, 1H, 6-H).

¹³C-NMR ([D₄]MeOH): δ = 19.78 (q, C-14/16); 21.18 (q, C-15); 59.53 (t, C-7); 126.56 (s, C-8); 128.28 (d) und 130.42 (d, C-4, C-5); 129.10 (d, C-6); 131.00 (d, C-10/12); 133.17 (d, C-2); 140.29 (s, C-9/13); 141.71 (s, C-11); 150.75 (s, C-3).

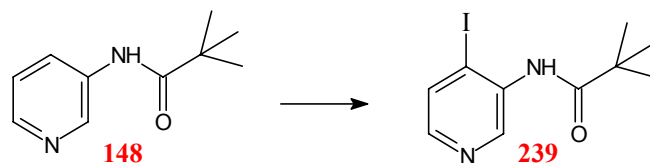
EI-MS: *m/z* (%) = 226 (10; M⁺); 168 (10); 134 (12); 133 (100; Trimethylbenzyl-kation); 117 (8); 105 (8); 94 (16); 91 (8).

UV/Vis (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 206 nm (4.48); 222 (4.44); 260 (4.07); 338 (3.60).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3240 cm⁻¹ (vs); 3211 (vs); 3105 (vs); 3063 (vs); 2991 (w); 2970 (m); 2944 (w); 2920 (w); 2861 (w); 2731 (w); 1635 (vs); 1612 (s); 1582 (s); 1505 (vs); 1490 (s); 1459 (s); 1433 (m); 1425 (w); 1377 (m); 1348 (s); 1344 (s); 1325 (m); 1290 (w); 1210 (w); 1150 (s); 1027 (s); 869 (m); 863 (m); 791 (s); 766 (m); 712 (m); 681 (s); 620 (w); 580 (s); 547 (s); 523 (m); 450 (w).

C ₁₅ H ₁₉ ClN ₂ (262.8)	ber.:	C 68.56	H 7.29	N 10.66
	gef.:	C 68.40	H 7.42	N 10.65

2,2-Dimethyl-*N*-(4-iod-pyridin-3-yl)-propanamid (**239**)^[113, 52]



239 wird in Anlehnung an eine Vorschrift von Turner^[60] hergestellt. Ausb. 24 % (Lit: 70 %^[113]). Die spektroskopischen Daten (Schmp., ¹HNMR; IR) stimmen mit den Literaturdaten überein.

¹H-NMR ([D₆]Aceton) 200 MHz: δ = 1.36 (s, 9H, CH₃); 7.90 (d, ³*J* = 5.1 Hz, 1H, 5-H); 7.00 (d, ³*J* = 5.1, 1H, 6-H); 8.33 (s, 1H, NH); 8.81 (s, 1H, 2-H).

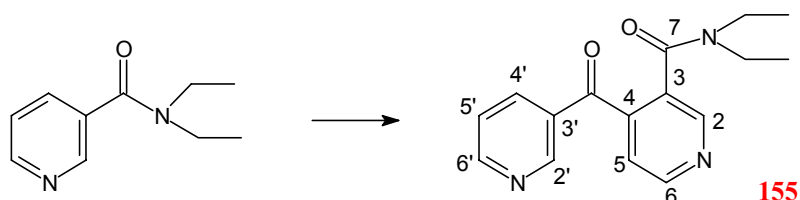
^{13}C -NMR (CDCl₃) 50 MHz: δ = 27.47 (q, CH₃); 39.84 (s, CCH₃); 101.48 (s, C-4); 133.41 (d, C-5); 135.85 (s, C-3); 143.26 (d, C-2); 145.22 (d, C-6); 176.56 (s, C=O).

EI-MS: m/z (%) = 304 (18; M⁺); 220 (32); 192 (43); 177 (58; M⁺ – I); 135 (16); 108 (16); 85 (12); 57 (100; *t*-Butyl-kation).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 206 nm (4.09); 214 (4.09); 230 (3.98); 234 (3.97); 268 (sh, 3.78); 272 (sh, 3.46).

C ₁₀ H ₁₃ IN ₂ O (304.1)	ber.:	C 39.49	H 4.31	N 9.21
	gef.:	C 39.59	H 4.32	N 9.04

N,*N*-Diethyl-(3-pyridyl-carbonyl)-isonicotinamid (**155**)^[115]



Zu einer Lösung von 10 mmol LDA [aus 10 mmol *n*-BuLi (7.1 mL 1.4 M in *n*-Hexan) und 2.1 mL (15 mmol) Diisopropylamin] in 50 mL THF werden bei –80 °C 1.78 g (10.00 mmol) Nicotinsäurediethylamid gegeben. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile bei 3 mbar abdestilliert, bis ein schwarzer fester Stoff zurückbleibt, der mit 50 ml auf –80° C gekühltem THF und versetzt wird. *Der Versuch, an dieser Stelle das 4-Lithio-pyridin durch Deuterierung mit MeOD abzufangen, mißlang, weil sich offensichtlich schon vollständig 155 gebildet hatte.* Nach Erwärmen auf Raumtemp. (ca. 30 min) wird das Reaktionsgemisch eingeeengt und in je 50 mL Wasser und CH₂Cl₂ aufgenommen. Nach Phasentrennung, Extraktion der wäßrigen Phase mit 3 × 30 mL CH₂Cl₂, Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels wird ein gelbes, hochviskoses Öl erhalten. Nach Filtration über Kieselgel (SiO₂, CHCl₃/MeOH 9:1; R_f = 0.4) werden 1.03 g eines farblosen Öls erhalten, aus dem eine analytische Probe in Form eines Glases, das im Laufe von mehreren Wochen einen wachsartigen hygroskopischen Feststoff ergibt, durch Umkondensation im Vakuum abgetrennt wird. Ausb. 1.03 g (3.65 mmol; 73 %; Lit.:^[115]). Schmp. 52–57 °C.

^1H -NMR (CDCl₃): δ = 1.05 (t, 3H, CH₃); 1.21 (t, 3J = 7.1 Hz, 3H, CH₃); 3.33 (q, 3J = 7.1, 2H, CH₂); 3.44 (q, 3J = 7.1, 2H, CH₂); 7.39 (d, $^3J_{65}$ = 4.9, 1H, 5-H); 7.45 (dd, $^3J_{4'5'}$ = 8.1, $^3J_{6'5'}$ = 4.9,

^1H , 5'-H); 8.11 (ddd, $^3J_{5'4'} = 8.1$, $^4J_{2'4'} = 2.3$, $^3J_{6'4'} = 1.7$, 1H, 4'-H); 8.75 (s, 1H, 2-H); 8.81 (d, $^3J_{56} = 4.9$, 1H, 6-H); 8.83 (dd, $^3J_{5'6'} = 4.9$, $^4J_{4'6'} = 1.7$, 1H, 6'-H); 8.97 (d, $^4J_{4'2'} = 2.3$, 1H, 2'-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 12.00$ (q, CH_3); 13.78 (q, CH_3); 39.07 (t, CH_2); 43.36 ((t, CH_2); 122.07 (d, C-5); 123.44 (d, C-5'); 131.22 (s, C-3'); 131.98 (s, C-3); 137.08 (d, C-4'); 143.60 (s, C-4); 147.44 (d, C-2); 150.22 (d, C-6); 150.81 (d, C-2'); 153.93 (d, C-6'); 166.72 (s, C-7); 193.62 (s, C=O).

EI-MS: m/z (%) = 283 (6; M^+); 212 (44); 211 (100; $\text{M}^+ - \text{NEt}_2$); 183 (32); 177 (9); 155 (20); 128 (13); 106 (16); 78 (24); 72 (25).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 206 nm (4.30); 232 (sh, 3.94); 236 (sh, 3.93); 44 (sh, 3.87); 272 (3.71); 304 (sh, 3.00); 308 (sh, 2.86).

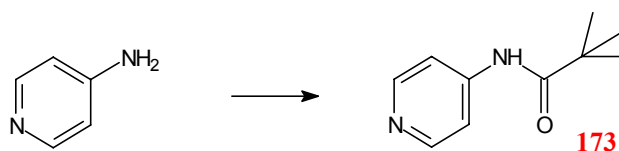
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3453 \text{ cm}^{-1}$ (w); 3423 (w); 3339 (w); 3072 (w); 3040 (w); 3005 (w); 2966 (m); 2932 (w); 2873 (w); 1680 (vs); 1632 (vs); 1582 (s); 1488 (m); 1461 (s); 1443 (m); 1418 (s); 1402 (m); 1330 (m); 1297 (s); 1265 (s); 1099 (s); 851 (m); 798 (m); 744 (m); 711 (m); 659 (m); 647 (w); 618 (w); 578 (w); 495 (w); 425 (w).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ (283.3)	ber.:	C 67.83	H 6.05	N 14.83
	gef.:	C 66.83	H 5.98	N 14.35

Hochauflösung:	ber.:	283.13208	gef.:	283.13175
----------------	-------	-----------	-------	-----------

7.10 Synthesen zur Herstellung von Diarylimin-farbstoffen

2,2-Dimethyl-*N*-(4-pyridinyl)-propanamid (**173**)^[60]



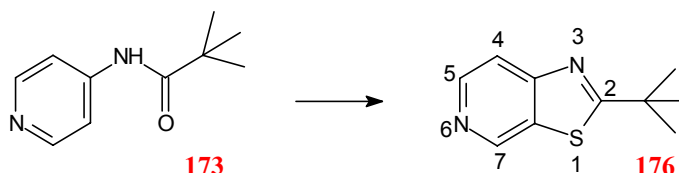
Synthese nach Turner^[60]. Ausbeute: 71 % (Lit.^[60]: 74 %). Die spektroskopischen Daten (Schmp, ^1H -NMR, IR) stimmen mit den Literaturdaten überein.

^1H -NMR (CDCl_3) 200 MHz: $\delta = 1.29$ (s, 9H, CH_3); 7.55 (dd, $^3J = 4.8 \text{ Hz}$, $^4J = 1.6$, 2H, 3/5-H); 8.25 (s, 1H, NH); 8.42 (dd, $^3J = 4.8$, $^4J = 1.6$, 2H, 2/6-H).

^{13}C -NMR (CDCl₃) 50 MHz: δ = 27.28 (q, CH₃); 39.89 (s, CCH₃); 113.97 (d, C-3/5); 145.67 (s, C-4); 150.30 (d, C-2/6); 177.70 (s, C=O).

EI-MS: m/z (%) = 178 (52; M⁺); 94 (32); 85 (14); 78 (8); 67 (8); 58 (100); 42 (24).

2-(1,1-Dimethylethyl)-thiazolo-[5,4-c]-pyridin (**176**)^[122]



Herstellung in Anlehnung an Turner^[60].

2.27 g (12.7 mmol) **173** in 40 mL THF werden bei -78° mit 25.4 mmol *n*-BuLi (17 mL 1.5 M in *n*-Hexan) versetzt. Die Reaktionslösung wird erwärmt und 2 h bei 0°C gerührt, wobei eine weiße Suspension entsteht. Nach Abkühlen auf -78°C werden 0.49 g (15.3 mmol) Schwefel in die Reaktionsmischung gegeben. Es wird über 2 h auf Raumtemp. erwärmt. Die Reaktionsmischung wird mit 30 mL 6 M HCl versetzt und 1 h gerührt. Nach Neutralisation mit NaHCO₃, Phasentrennung, Extraktion der wäßrigen Phase mit $3 \times 30\text{ mL CH}_2\text{Cl}_2$, Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein 1.72 g eines orangefarbenen, langsam kristallisierenden Öls, aus dem durch Sublimation ein gelber Feststoff erhalten wird. Ausb. 0.95 g (4.94 mmol, 40 %). Schmp. $35\text{--}36^\circ\text{C}$ (Lit.^[122]: $38\text{--}40^\circ\text{C}$).

^1H -NMR (CDCl₃): δ = 1.55 (s, 9H, CH₃); 7.87 (dd, 3J = 5.5 Hz, 4J = 0.8, 1H, 4-H); 8.62 (d, 3J = 5.5, 1H, 5-H); 9.16 (s, 1H, 7-H).

^{13}C -NMR (CDCl₃): δ = 30.58 (q, CH₃); 38.75 (s, CCH₃); 116.99 (d, C-4); 132.11 (s, C-7a); 143.96 (d, C-7); 145.39 (d, C-5); 158.13 (s, C-3a); 187.62 (s, C-2).

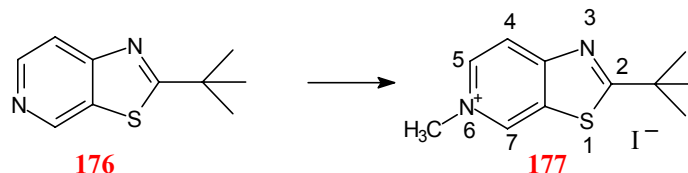
EI-MS: m/z (%) = 192 (35; M⁺); 177 (100; M⁺ – CH₃); 136 (6); 137 (6); 109 (5); 82 (9); 57 (9).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 206 nm (sh, 4.37); 214 (4.43); 220 (sh, 4.33); 230 (sh, 3.88); 234 (sh, 3.82); 246 (3.76); 256 (sh, 3.60); 276 (sh, 3.40); 286 (3.58); 296 (sh, 3.49).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3444 cm⁻¹ (w); 3425 (w); 3026 (m); 2983 (m); 2970 (m); 2956 (m); 2925 (m); 2912 (m); 2867 (m); 1583 (m); 1543 (w); 1505 (s); 1493 (s); 1464 (m); 1444 (vs); 1415 (s); 1369 (s); 1271 (m); 1261 (m); 1254 (m); 1221 (w); 1058 (vs); 1013 (vs); 886 (m); 829 (vs); 688 (m); 576 (w).

$C_{10}H_{12}N_2S$ (192.3)	ber.:	C 62.47	H 6.29	N 14.57
	gef.:	C 62.63	H 6.57	N 14.31

6-Methyl-2-*t*-butyl-thiazolo-[5,4-*c*]-pyridinium-iodid (**177**)



Eine Lösung von 0.30 g (1.56 mmol) **176** in 20 mL THF wird mit 1.0 mL (1.56 mmol) CH_3I versetzt und 24 h bei Raumtemp. gerührt. **177** wird durch Zugabe von 15 mL *n*-Pentan ausgefällt und getrocknet. Ausb. 0.21 g (0.61 mmol; 39 %). Schmp. 245 °C.

1H -NMR ([D_6]DMSO): δ = 1.53 (s, 9H, $C(CH_3)_3$); 4.48 (s, 3H, NCH_3); 8.61 (d, 3J = 6.8 Hz, 1H, 4-H); 8.97 (dd, 3J = 6.8, 4J = 1.2, 1H, 5-H); 9.99 (s, 1H, 7-H).

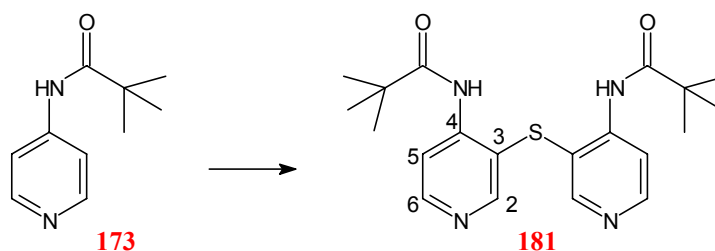
^{13}C -NMR ([D_6]DMSO): δ = 30.00 (q, $C(CH_3)_3$); 39.50 (s, $C(CH_3)_3$); 48.15 (q, NCH_3); 119.37 (d, C-4); 133.51 (s, C-7a); 141.57 (d, C-5); 143.01 (d, C-7); 160.65 (s, C-3a); 197.54 (s, C-2).

FAB-MS pos. (NBA): m/z (%) = 207 (100; Cat^+); 541 (3.6; $2Cat^+ I^-$).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 208 nm (sh, 4.42); 210 (sh, 4.43); 212 (sh, 4.45); 220 (sh, 4.59); 224 (4.62); 226 (sh, 4.61); 264 (3.97); 302 (3.79).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3517 cm^{-1} (s); 3456 (s); 3023 (s); 2965 (m); 2934 (m); 2867 (m); 1632 (s); 1618 (s); 1561 (m); 1494 (s); 1480 (s); 1468 (w); 1444 (vs); 1394 (w); 1367 (m); 1328 (m); 1311 (s); 1275 (s); 1253 (s); 1221 (w); 1210 (s); 1056 (s); 1015 (m); 854 (m); 570 (m); 480 (m); 467 (w); 435 (w), 409 (w).

$C_{11}H_{15}IN_2S$ (334.2)	ber.:	C 39.53	H 4.52	N 8.38
	gef.:	C 38.70	H 4.45	N 8.00

Bis-(4-pivaloylamido-pyridin-3-yl)-thoether (**181**)

Zu einer Lösung von 3.00 g (16.83 mmol) **173** in 100 mL THF werden bei -78°C 33.66 mmol *n*-BuLi (22.4 mL 1.6 M in *n*-Hexan;) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 2 h auf 0°C erwärmt, wobei eine grauweiße Suspension entsteht, auf -78°C abgekühlt und mit 1.14 g (8.42 mmol) Dischwefeldichlorid versetzt. Die Lösung wird über 2 h auf Raumtemp. erwärmt und mit 50 mL H_2O versetzt. Nach Phasentrennung, Extraktion der wäßrigen Phase mit $3 \times 30\text{ mL}$ CH_2Cl_2 werden die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Aus den 1.93 g rotbraunen Öls wird **181** säulenchromatographisch (SiO_2 , $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 9:1; $R_f = 0.7$) abgetrennt. Ausb. 0.83 g (2.15 mmol; 26 %). Schmp. 182°C .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.32$ (s, 18H, CH_3); 8.41 (s, 2H, 2-H); 8.41 (d, $^3J = 5.9\text{ Hz}$, 2H, 5-H); 8.48 (s, 2H, NH); 8.48 (d, $^3J = 5.9$, 2H, 6-H).

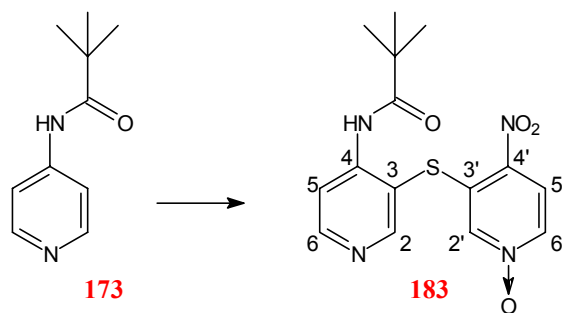
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 27.41$ (q, CH_3); 40.55 (s, CCH_3); 114.38 (d, C-5); 116.79 (s, C-3); 145.31 (s, C-4); 151.52 (d) und 153.20 (d, C-2 und C-6); 177.13 (s, C=O).

EL-MS: m/z (%) = 386 (8; M^+); 329 (80); 245 (26); 177 (10); 57 (100, *t*-Butyl-kation).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 210 nm (4.48); 240 (sh, 4.34); 246 (4.36); 278 (sh, 3.89); 282 (sh, 3.87); 290 (sh, 3.81); 294 (sh, 3.76); 306 (sh, 3.27); 308 (sh, 3.15); 310 (sh, 3.02).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3377\text{ cm}^{-1}$ (vs); 3015 (w); 3034 (w); 2967 (s); 2931 (w); 2905 (w); 2870 (w); 1708 (vs); 1565 (vs); 1496 (vs); 1432 (m); 1394 (s); 1371 (m); 1310 (m); 1269 (w); 1219 (m); 1178 (w); 1139 (s); 1027 (m); 920 (w); 859 (m); 637 (w); 570 (m); 562 (w).

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (386.5)	ber.:	C 62.15	H 6.78	N 14.50	S 8.29
	gef.:	C 62.37	H 6.92	N 14.32	S 8.51

4-Pivaloyl-1'-oxy-4'-nitro-bispyrid-3,3'-yl-thioether (**183**)

0.73 g (4.10 mmol) **173** in 12 mL THF werden bei -78°C mit 8.2 mmol *n*-BuLi (5.5 mL 1.5 M in *n*-Hexan) versetzt. Die Reaktionslösung wird erwärmt und 2 h bei 0°C gerührt, wobei ein weißer Niederschlag entsteht. Nach Abkühlen auf -78°C werden 0.49 g (15.30 mmol) Schwefel in die Reaktionsmischung gegeben und über 2 h auf 0°C erwärmt. Die Reaktionslösung wird in eine Lösung von 0.70 g (3.20 mmol) **24** in 70 mL DMF gegeben, wobei Farbe sofort von gelb nach tiefrot umschlägt. Die Lösung wird zur Vervollständigung der Reaktion weitere 2 h bei Raumtemp. gerührt und durch Zugabe von 100 mL Wasser abgebrochen. Nach Extraktion der Lösung mit $5 \times 40\text{ mL CH}_2\text{Cl}_2$, Trocknen über Na_2SO_4 und Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. (erst 400, dann 1 mbar) wird das Produkt dickschichtchromatographisch (SiO_2 , $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (9:1); $R_f = 0.6$) abgetrennt. Die obere der beiden gelben Fraktionen ergibt nach Umkristallisation aus Aceton **183** als gelbes Pulver. Ausb. 0.55 g (1.59 mmol; 50 %). Schmp. 198°C .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.21$ (s, 9H, CH_3); 7.36 (d, $^4J = 1.8\text{ Hz}$, 1H, 2'-H); 7.99 (dd, $^3J = 7.1$, $^4J = 1.8$; 1H, 6'-H); 8.21 (d, $^3J = 7.1$, 1H, 5'-H); 8.51 (s, 1H, NH); 8.59 (d, $^3J = 5.2$, 1H, 5-H); 8.70 (d, $^3J = 5.2$, 1H, 6-H); 8.71 (s, 1H, 2-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 27.24$ (q, CH_3); 40.58 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 111.16 (s, C-4); 114.26 (d, C-5); 122.27 (d, C-5'); 135.54 (s, C-3'); 136.69 (d, C-2'); 137.04 (d, C-6'); 139.28 (s, C-4'); 147.58 (s, C-3); 154.68 (d, C-2); 157.02 (d, C-6); 177.04 (C=O).

EI-MS: m/z (%) = 348 (M^+ ; 18); 302 (32); 218 (26); 201 (21); 177 (21); 57 (100; *t*-Butyl-kation).

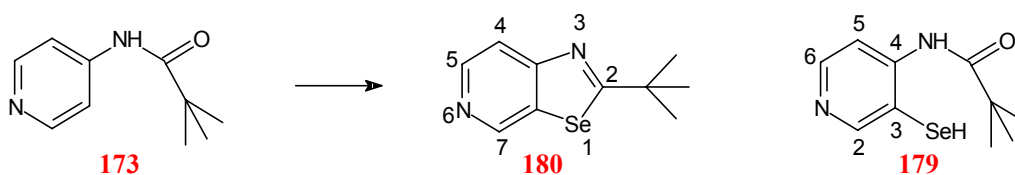
UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 212 nm (4.39); 244 (4.30); 264 (sh, 4.01); 282 (3.98); 298 (sh, 3.87); 336 (4.03); 366 (sh, 3.85).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3371\text{ cm}^{-1}$ (s); 3122 (w); 3112 (w); 3091 (w); 3079 (w); 2969 (w); 2935 (w); 2923 (w); 2873 (w); 1696 (s); 1593 (s); 1566 (vs); 1559 (vs, NO_2); 1483 (s); 1453 (s); 1346 (s); 1329

(s); 1309 (s); 1287 (vs); 1242 (s); 1227 (s), 1144 (s); 1064 (s); 930 (w); 921 (w); 857 (s), 846 (m); 747 (w), 705 (w), 670 (w); 651 (m); 635 (w); 570 (w); 471 (w).

$C_{15}H_{16}N_4O_4S$ (348.4)	ber.:	C 51.72	H 4.63	N 16.08	S 9.20
	gef.:	C 51.50	H 4.75	N 15.55	S 9.45

2-(1,1-Dimethylethyl)-pyridino-[4,5-d]-selenazol (**180**) und 2,2-Dimethyl-*N*-(3-selanyl-pyridin-4-yl)-propanamid (**179**)



2.67 g (15.00 mmol) **173** werden in 100 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 30.0 mmol *n*-BuLi (19.0 mL 1.6 M in *n*-Hexan) versetzt. Es wird 45 min bei einer Temperatur zwischen $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, wobei sich eine leuchtend gelbe Lösung bildet, die für 5 min auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und nach Abkühlen auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 1.48 g (18.75 mmol) gepulvertem Selen versetzt wird. Die schwarze Reaktionsmischung wird über 2 h auf Raumtemp. erwärmt, filtriert und i. Vak. (ca. 600 mbar) eingeeengt. Das so erhaltene Öl wird in je 30 mL H_2O und CH_2Cl_2 aufgenommen. Nach Trennung der Phasen, Extraktion der wäßrigen Phase mit $3 \times 20\text{ mL } CH_2Cl_2$ und Vereinigen der organischen Phasen werden diese mit 20 mL ges. NaCl gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, und vom Lösungsmittel befreit. **180** wird säulenchromatographisch (SiO_2 , $CHCl_3/CH_3OH$ 9:1; $R_f = 0.8$) abgetrennt und durch Sublimation gereinigt. Ausb. 2.20 g (9.2 mmol; 61 %).

2-(1,1-Dimethylethyl) -selenazolo-[5,4-c]-pyridin (180**):**

Schmp. $42\text{ }^{\circ}\text{C}$.

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.52$ (s, 9H, CH_3); 7.87 (d, $^3J = 5.6\text{ Hz}$; 1H, 4-H); 8.61 (d, $^3J = 5.6$; 1H, 5-H); 9.15 (s, 1H, 7-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 30.68$ (q, CH_3); 41.26 (s, $C(CH_3)_3$); 118.59 (d, C-4); 135.19 (s, C-7a); 145.67 (d, C-5); 146.44 (d, C-7); 159.56 (s, C-3a); 193.83 (s, C-2).

EL-MS: m/z (%) = 240 (74; $M^+ {}^{80}Se$); 225 (78); 184 (46); 157 (12); 130 (26); 57 (100; *t*-Butyl-kation).

M⁺-Isotopenmuster: 242 (13; M⁺ ⁸²Se); 240 (74; M⁺ ⁸⁰Se); 238 (38; M⁺ ⁷⁸Se); 237 (17; M⁺ ⁷⁷Se); 236 (16; M⁺ ⁷⁶Se).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 206 nm (4.28); 220 (4.30); 226 (sh, 4.24); 234 (sh, 4.01); 248 (sh, 3.78); 256 (sh, 3.62); 284 (sh, 3.31); 300 (3.63); 310 (sh, 3.53).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3423 cm⁻¹ (w); 3020 (w); 2980 (m); 2967 (m); 2925 (m); 2908 (m); 2864 (m); 1702 (w); 1656 (w); 1579 (m); 1510 (s); 1463 (m); 1444 (s); 1409 (s); 1367 (s); 1266 (m); 1046 (s); 996 (vs); 880 (m); 828 (vs); 635 (m); 569 (w); 421 (w).

C ₁₀ H ₁₂ N ₂ Se (239.2)	ber.:	C 50.22	H 5.06	N 11.71
	gef.:	C 50.36	H 5.09	N 11.51

2,2-Dimethyl-N-(3-selanyl-pyridin-4-yl)-propanamid (179): Die Verbindung **179** kristallisierte aus dem Rohprodukt der Reaktion nach dem Abdestillieren des THF aus. Die Kristalle (ca. 30 mg; 8 %) wurden abgetrennt und mit wenig CH₂Cl₂ gewaschen. Schmp. 141 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.24 (s, 9H, CH₃); 8.42 (s, 1H, 2-H); 8.43 (d, ³*J* = 5.7 Hz, 1H, 5-H); 8.49 (d, ³*J* = 5.7, 1H, 6-H); 8.54 (s, 1H, NH).

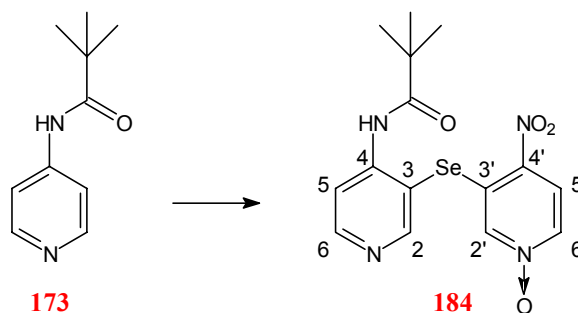
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27.38 (q, CH₃); 40.58 (s, C(CH₃)₃); 113.95 (d, C-5); 115.54 (s, C-3); 146.58 (s, C-4); 153.36 (d, C-6); 157.31 (d, C-2); 177.26 (s, C=O).

EI-MS: *m/z* (%) = 258 (24; M⁺ ⁸⁰Se); 257 (38); 240 (10); 225 (16); 223 (9); 184 (8); 177 (18); 173 (8); 85 (101); 56 (100; 2-Methylpropen-kation).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 204 nm (4.26); 238 (4.13); 258 (sh, 3.97); 266 (sh, 3.92).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3367 cm⁻¹ (s); 3138 (w); 3112 (w); 2984 (w); 2968 (m); 2962 (m); 2912 (w); 2875 (w); 1698 (s); 1567 (s); 1496 (s); 1488 (s); 1434 (m); 1391 (s); 1303 (s); 1219 (m); 1164 (m); 1149 (m); 851 (m); 563 (m).

C ₁₀ H ₁₄ N ₂ OSe (257.2)	ber.:	C 46.70	H 5.49	N 10.89
	gef.:	C 46.76	H 5.32	N 10.84

4-Pivaloylamido-1'-oxy-4'-nitro-bispyrid-3,3'-yl-selenoether (**184**)

6.00 g (33.70 mmol) **173** werden in 100 mL THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit *n*-BuLi 67.4 mmol (42.1 mL 1.6 M in *n*-Hexan) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 45 min bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, für 5 min auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und nach Abkühlen auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 3.90 g (50.7 mmol) gepulvertem Selen versetzt. Es wird über 2 h auf Raumtemp. erwärmt, 1 h gerührt und in eine Lösung von 8.11 g (37.00 mmol) **24** in 250 mL DMF gegeben. Die Reaktionsmischung wird weitere 17 h gerührt, filtriert, mit 300 mL H_2O versetzt und mit $4 \times 150\text{ mL}$ CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt wird säulenchromatographisch (SiO_2 , $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 9:1; $R_f = 0.6$) abgetrennt und aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 6.89 g (17.40 mmol; 52 %). Schmp. $198\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.18$ (s, 9H, CH_3); 7.39 (d, $^4J = 1.8\text{ Hz}$, 1H, 2'-H); 7.98 (dd, $^3J = 7.2$, $^4J = 1.8$, 1H, 6'-H); 8.18 (d, $^3J = 7.2$, 1H, 5'-H); 8.47 (s, 1H, NH); 8.56 (d, $^3J = 5.7$, 1H, 5-H); 8.66 (d, $^3J = 5.7$, 1H, 6-H); 8.76 (s, 1H, 2-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 27.27$ (q, CH_3); 40.55 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 111.20 (s, C-3); 114.39 (d, C-5); 122.14 (d, C-5'); 130.82 (s, C-3'); 137.70 (d, C-6'); 138.43 (d, C-2'); 140.32 (s, C-4'); 147.62 (s, C-4); 154.55 (d, C-6); 157.99 (d, C-2); 177.10 (s, C=O).

EI-MS: m/z (%) = 396 (14; $\text{M}^+ {}^{80}\text{Se}$); 350 (5); 266 (10); 249 (9); 186 (10); 177 (51); 57 (100; *t*-Butyl-kation).

M^+ -Isotopenmuster ber.: 399 (2); 398 (22; $\text{M}^+ {}^{82}\text{Se}$); 397 (20); 396 (100; $\text{M}^+ {}^{80}\text{Se}$); 395 (8); 394 (52; $\text{M}^+ {}^{78}\text{Se}$); 393 (18; $\text{M}^+ {}^{77}\text{Se}$); 392 (18; $\text{M}^+ {}^{76}\text{Se}$); 390 (2). gef.: 399 (6); 398 (20); 397 (22); 396 (100); 395 (10); 394 (52); 393 (19); 392 (19).

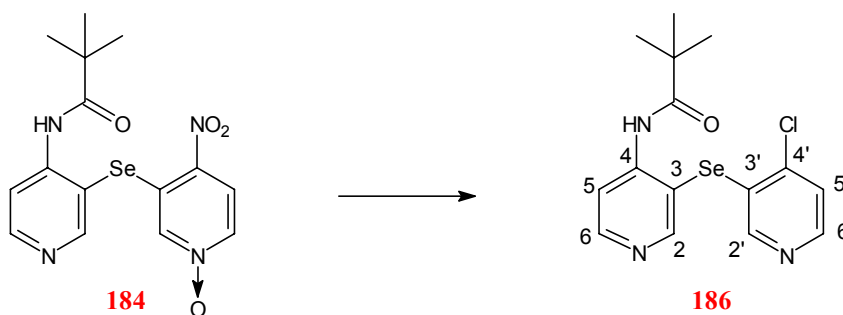
UV/Vis (MeOH): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 212 nm (4.34); 246 (4.28); 296 (3.89); 338 (4.06); 368 (sh, 3.85); 376 (sh, 3.79); 382 (sh, 3.74); 436 (sh, 2.89).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3454 cm⁻¹ (w); 3438 (w); 3454 (s); 3112 (w); 3089 (m); 3077 (w); 2968 (w); 2929 (w); 2872 (w); 1691 (s); 1589 (s); 1567 (vs, NO₂); 1556 (s); 1500 (s); 1493 (vs); 1481 (s); 1449 (m); 1335 (s); 1307 (s); 1285 (vs, NO₂); 1242 (m); 1223 (s); 1146 (m); 1052 (m); 1027 (w); 859 (m); 855 (m); 844 (w); 747 (w); 650 (m); 640 (w); 564 (w).

C ₁₅ H ₁₆ N ₄ O ₄ Se (395.3)	ber.:	C 45.58	H 4.08	N 14.17
	gef.:	C 45.76	H 4.10	N 13.92

Röntgenstrukturanalyse s. S. 225.

4-Pyvaloyl-amido-4'-chlor-bispyridin-3,3'-yl-selenoether (**186**)



0.50 g (1.26 mmol) **184** werden in 20 mL CHCl₃ gelöst, mit 0.4 mL (4.6 mmol) PCl₃ versetzt, 1 h unter Rückfluß erhitzt, mit 0.9 mL (10.1 mmol) POCl₃ versetzt und weitere 30 min erhitzt. Die Reaktionsmischung wird auf Eis gegeben und mit 2 M NaOH vorsichtig basisch gemacht. Nach Phasentrennung, Extraktion der wäßrigen Phase mit 3 × 30 mL CH₂Cl₂, Trocknen der vereinigten organischen Phasen über K₂CO₃ und Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO₂, CHCl₃/MeOH 9:1; R_f = 0.6) gereinigt. Man erhält ein gelbes, langsam kristallisierendes Öl. Ausb. 0.288 g (0.781 mmol; 62 %). Schmp. 59–60 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.09 (s, 9H, CH₃); 7.27 (d, ³J = 5.2 Hz, 1H, 5'); 7.86 (s, 1H, 2-H); 8.30 (d, ³J = 5.2, 1H, 6'); 8.45 (d, ³J = 5.6, 1H, 5-H); 8.54 (d, ³J = 5.6, 2H, 6-H; NH); 8.79 (s, 1H, 2'-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27.14 (q, CH₃); 40.39 (s, C(CH₃)₃); 111.72 (s, C-3); 114.03 (d, C-5); 124.53 (d, C-5'); 127.34 (s, C-3'); 143.29 (s, C-4'); 146.97 (s, C-4); 148.90 (d, C-6'); 149.74 (d, C-2'); 153.27 (d, C-6); 157.60 (d, C-2); 177.20 (s, C=O).

EI-MS: m/z (%) = 369 (100 %; M⁺ ³⁵Cl ⁸⁰Se).

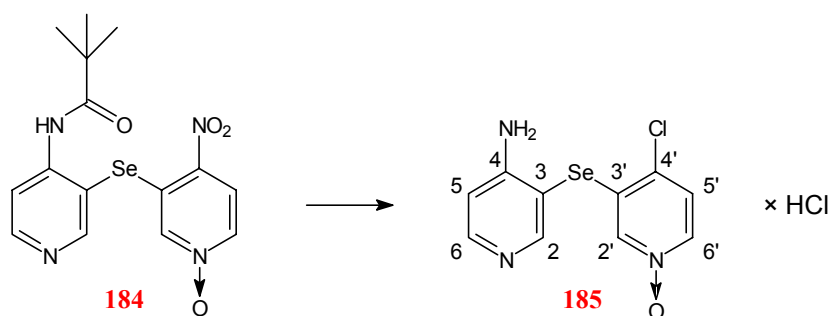
M⁺-Isotopenmuster ber.: 372 (8); 371 (42; M⁺ ³⁵Cl ⁸²Se und M⁺ ³⁷Cl ⁸⁰Se); 370 (20); 369 (100; M⁺ ³⁵Cl ⁸⁰Se und M⁺ ³⁷Cl ⁷⁸Se); 268 (12); 367 (50; M⁺ ³⁵Cl ⁷⁸Se); 366 (16). *gef.:* 372 (18); 371 (56); 370 (76); 369 (100); 268 (28); 367 (40); 366 (12).

UV/Vis (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 210 nm (4.44); 250 (4.21); 272 (sh, 3.81); 280 (sh, 3.75); 288 (sh, 3.72); 322 (sh, 2.84).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3368 cm⁻¹ (w); 3113 (w); 3066 (w); 3034 (w); 2964 (s); 2933 (m); 2909 (w); 2871 (w); 1705 (s); 1568 (s); 1549 (s); 1497 (s), 1459 (m); 1439 (m); 1398 (s); 1308 (s); 1269 (m); 1221 (m); 1174 (w); 1144 (s); 1074 (m); 1026 (m); 1017 (m), 843 (m); 730 (s); 684 (m).

C ₁₅ H ₁₆ ClN ₃ OSe (368.7)	ber.:	C 48.86	H 4.37	N 11.40
	gef.:	C 48.73	H 4.54	N 10.36

4-Amino-4'-chlor-1'-oxy-bis-pyridin-3,3'-yl-selenoether Hydrochlorid (**185**)



1.50 g (3.79 mmol) **184** werden 24 h in 15 mL 4 M HCl unter Rückfluß erhitzt und anschließend im Vakuumexsikkator eingengt. Die Lösung wird zum Neutralisieren und Entfernen des restlichen Wassers auf K₂CO₃ gegeben. Das K₂CO₃ wird mit MeOH extrahiert, das Lösungsmittel entfernt und der Vorgang wiederholt. Man erhält ein rötlich-braunes Pulver. Ausb. 0.33 g (0.98 mmol; 26 %). Schmp. 234–235 °C (Zers.).

¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 7.06 (d, ³J = 6.9 Hz, 1H, 5-H); 7.55 (d, ⁴J = 2.0, 1H, 2'-H); 7.62 (d, ³J = 6.9, 1H, 5'-H); 8.12 (dd, ³J = 6.9, ⁴J = 2.0, 1H, 6'-H); 8.23 (d, ³J = 6.9, 1H, 6-H); 8.66 (s, 1H, 2-H).

¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 104.32 (s, C-3); 109.55 (d, C-5); 126.59 (d, C-5'); 129.10 (s) und 129.80 (s, C-3', C-4'); 137.38 (d, C-6'); 138.10 (d, C-2'); 140.73 (d, C-6); 148.72 (d, C-2); 160.03 (s, C-4).

EI-MS: m/z (%) = 301 (100; $M^+ {}^{35}\text{Cl} {}^{80}\text{Se}$); 285 (40; $M^+ {}^{35}\text{Cl} {}^{80}\text{Se} - \text{O}$); 266 (100; $M^+ {}^{80}\text{Se} - \text{Cl}$); 249 (74); 205 (18); 204 (50); 186 (71); 185 (27); 170 (59); 169 (62); 168 (17); 119 (17); 66 (19).
 M^+ -Isotopenmuster ber.: 305 (4); 304 (4); 303 (44; $M^+ {}^{37}\text{Cl} {}^{80}\text{Se}$ und $M^+ {}^{35}\text{Cl} {}^{82}\text{Se}$); 302 (12); 301 (100; $M^+ {}^{35}\text{Cl} {}^{80}\text{Se}$ und $M^+ {}^{37}\text{Cl} {}^{78}\text{Se}$); 300 (10); 299 (48; $M^+ {}^{35}\text{Cl} {}^{78}\text{Se}$); 298 (14); 297 (16) 296 (2); 295 (4). *gef.:* 305 (4); 304 (4); 303 (44); 302 (14); 301 (100); 300 (15); 299 (48); 298 (16); 297 (16); 296 (4); 295 (4).

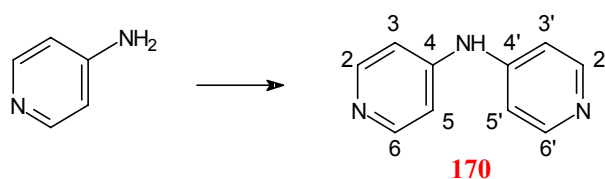
UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 212 nm (4.45); 262 (4.41); 278 (sh, 4.33); 316 (sh, 3.29); 324 (sh, 3.18); 332 (sh, 3.05); 344 (sh, 2.62).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3291 cm^{-1} (m); 3142 (m); 3093(m); 3076 (m); 3037 (m); 2996 (s); 2923 (m); 2877 (m); 2857 (s); 2806 (s); 2782 (s); 2651 (m); 1645 (vs); 1575 (m); 1522 (s); 1505 (s); 1447 (s); 1429 (m); 1410 (s); 1400 (m); 1266 (s); 1224 (s); 1204 (m); 1166 (m); 1142 (m); 1019 (m); 858 (m); 827 (w); 819 (w); 672 (s); 552 (w); 534 (w); 516 (w); 472 (w).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{N}_3\text{OSe}$ (337.1)	ber.:	C 35.63	H 2.69	N 12.47
	gef.:	C 35.60	H 2.70	N 12.49

7.11 Aryliminfarbstoffsynthesen auf der Basis von **170**, chinoide- und Nitro-pyridinfarbstoffe

Di-(4-pyridyl)amin (**170**)^[125, 158]



Herstellung nach Koenigs, Jung^[125], dort als 4,4'-Dipyridyl-amin bezeichnet. Ausb. 72 %. Schmp. 273–275 °C.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO) 200 MHz: δ = 7.11 (dd, 3J = 4.8 Hz; 4J = 1.5, 4H, 3/5/3'/5-H); 8.34 (dd, 3J = 4.8; 4J = 1.5, H, 2/6/2'/6'-H); 9.23 (s, 1H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO) 50 MHz: δ = 111.67 (d, C-3/5/3'/5); 147.77 (s, C-4; 4'); 150.45 (d, C-2/6/2'/6').

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O) als Dihydrochlorid: 7.79 (dd, $^3J = 6.5$ Hz; $^4J = 0.8$, 4H, 3/5/3'/5'-H); 8.60 (dd, $^3J = 6.5$; $^4J = 0.8$, 4H, 2/6/2'/6'-H).

EI-MS: m/z (%) = 171 (100; M^+); 143 (12); 51 (16).

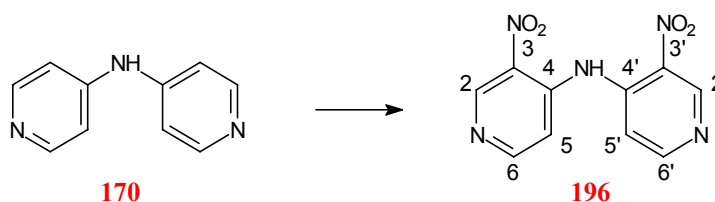
UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 202 nm (4.21); 218 (4.22); 296 (4.54).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3446$ cm^{-1} (w); 3440 (w); 3425 (w); 3274 (w); 3053 (w); 3015 (m); 2961 (m); 2908 (m); 2895 (m); 2843 (m); 2815 (m); 2794 (m); 1636 (m); 1609 (s); 1582 (vs); 1561 (s); 1522 (s); 1498 (m); 1487 (s); 1432 (m); 1349 (vs); 1218 (m); 1210 (m); 1000 (s); 991 (m); 816 (s); 571 (m); 536 (m).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3$ (172.2)	ber.:	H 69.75	H 5.27	N 24.40
	gef.:	C 69.88	H 5.29	N 24.43

Röntgenstrukturanalyse s. S. 227.

3,3'-Dinitro-4,4'-dipyridylamin (**196**)^[125]



Herstellung nach Koenigs und Jung^[125]. Ausb. 84 %. Schmp. 195–196 °C.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 7.73$ (d, $^3J = 5.8$ Hz, 2H, 5/5'-H); 8.67 (d, $^3J = 5.8$ Hz, 2H, 6/6'-H); 9.25 (s, 2H, 2/2'-H); 11.13 (s, 1H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 114.14$ (d, C-5/5'); 134.90 (s, C-3/3'); 141.54 (s, C-4/4'); 147.93 (d, C-2/2'); 154.38 (d, C-6/6').

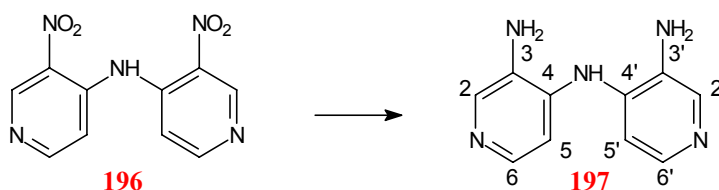
EI-MS: m/z (%) = 261 (100; M^+); 215 (20); 199 (8); 198 (8); 172 (12); 171 (92); 170 (14); 169 (12); 168 (16); 142 (16); 132 (38).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 204 nm (4.30); 216 (4.29); 262 (4.27); 272 (sh, 4.20); 278 (sh, 4.16); 366 (4.02).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3307$ cm^{-1} (m); 1619 (m); 1579 (s); 1560 (m); 1531 (s); 1501 (s); 1416 (s); 1364 (m); 1347 (s); 1255 (m); 1220 (m); 1187 (w); 1043 (m); 863 (w); 827 (m); 765 (w); 534 (m).

$C_{10}H_7N_5O_4$ (261.2)	ber.:	C 45.98	H 2.70	N 26.81
	gef.:	C 45.92	H 2.58	N 26.88

3,3'-Diamino-4,4'-dipyridylamin (**197**)^[125]



Herstellung nach Koenigs und Jung^[125]. Ausb. 85 %. Schmp. 244–245 °C.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 4.95 (s, 4H, NH_2); 6.75 (d, 3J = 5.2 Hz, 2H, 5/5'-H); 6.93 (s, 1H, NH); 7.69 (d, 3J = 5.2, 2H, 6/6'-H); 7.97 (s, 2H, 2/2'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 112.31 (d, C-5/5'); 134.32 (s, C-4/4'); 135.31 (s, C-3/3'); 137.32 (d, C-2/2'); 138.77 (d, C6/6').

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O) als Dihydrochlorid: δ = 7.34 (d, 3J = 6.4 Hz, 2H, 5/5'-H); 7.97 (dd, 3J = 6.4, 4J = 1.2, 2H, 6/6'-H); 8.23 (d, 4J = 1.2, 2H, 2/2'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O) als Dihydrochlorid: δ = 116.31 (d, C-5/5'); 128.14 (d, C-6/6'); 132.28 (d, C-2/2'); 138.48 (s, C-3/3'); 141.83 (s, C-4/4').

EI-MS: m/z (%) = 201 (M^+); 186 (20); 185 (18); 184 (17); 183 (19), 146 (10).

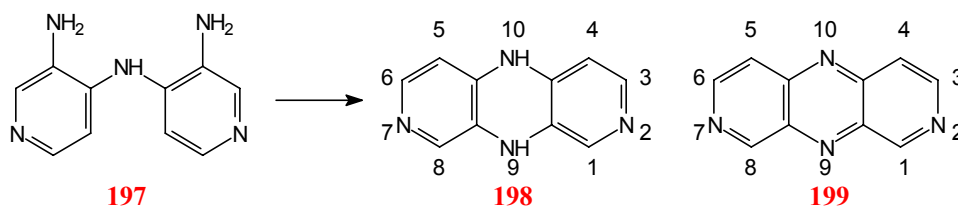
UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 206 nm (4.41); 216 (sh, 4.35); 222 (sh, 4.34); 234 (sh, 4.28); 240 (sh, 4.25); 246 (4.21); 276 (3.79); 324 (4.10).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3400 cm^{-1} (w); 3342 (s); 3298 (s); 3240 (m); 3175 (s); 3129 (s); 3039 (s); 2988 (m); 2947 (m); 1643 (m); 1590 (vs); 1575 (vs); 1516 (vs); 1504 (s); 1429 (s); 1429 (s); 1345 (s); 1316 (m); 1291 (s); 1214 (m); 1200 (s); 1073 (w); 1057 (w); 911 (m); 897 (m); 810 (s); 802 (s); 741 (m); 711 (w); 707 (w); 611 (w); 560 (w); 449 (w).

$C_{10}H_{11}N_5$ (201.2)	ber.:	C 59.69	H 5.51	N 34.80
	gef.:	C 59.54	H 5.55	N 34.90

Röntgenstrukturanalyse s. S. 228.

Di-3,4-pyrido-dihydro-pyrazin (**198**)^[125] und Di-3,4-pyridopyrazin (**199**)^[125]



Herstellung nach Koenigs und Jung^[125]. Die Umsetzung des Dihydrochlorides von **197** im Bombenrohr erfolgte bei 275 °C, da bei 215 °C keine ausreichende Umsetzung erzielt wurde. **198** scheint entgegen den Literaturangaben nur als Hydrochlorid begrenzte Zeit stabil zu sein, und wandelt sich zumindest teilweise spontan in **199** um. Bei den Experimenten gelang keine der beiden Verbindungen als Reinstoff zu erhalten. Beide Verbindungen sind nur in Säuren begrenzt löslich.

Di-3,4-pyrido-dihydro-pyrazin, 2,7-Diaza-5,10-dihydrophenazin (198**):**

¹H-NMR ([D₆]DMSO) neben **199**: δ = 7.98 (s breit, 1H, NH); 8.28 (d, 3J = 6.2 Hz, 2H, 4/5-H); 8.95 (d, 3J = 6.2, 2H, 3/6-H); 9.86 (s, 2H; 1/8-H); 10.02 (s, 1H; NH).

¹H-NMR (D₂O); Messung als Dihydrochlorid: δ = 7.35 (d, 3J = 6.4 Hz, 2H, 4/5-H); 7.99 (dd, 3J = 6.4, 4J = 1.1, 2H, 3/6-H); 8.13 (d, 4J = 1.1, 2H, 1/8-H).

¹³C-NMR (D₂O); Messung als Dihydrochlorid: δ = 116.29 (d, C-4/5); 128.10 (d) und 132.24 (d, C-1/8 und C-3/6); 138.52 (s) und 141.81 (s, C-8a/9a und C4a/10a).

EI-MS (Messung als Dihydrochlorid): m/z (%) = 184 (100; M⁺); 183 (63); 156 (8).

C ₁₀ H ₁₀ N ₄ Cl ₂ (257.1)	ber.:	C 46.71	H 3.92	N 21.79
(Dihydrochlorid)	gef.:	C 46.31	H 3.85	N 21.58

Di-3,4-pyridopyrazin, Dipyrido[3,4-b:4,3-e]pyrazin, 2,7-Diazaphenazin (199**):**

¹H-NMR ([D₆]DMSO) neben **198**: δ = 5.92 (d, 3J = 5.1 Hz, 2H, 4/5-H); 7.06 (s; 2H; 1/8-H); 7.39 (d, 3J = 5.1, 2H, 3/6-H).

¹H-NMR (D₂O) als Dihydrochlorid: δ = 6.29 (d, 3J = 6.5 Hz, 4/5-H); 7.08 (d, 4J = 0.8, 1/8'-H); 7.59 (dd, 3J = 6.5, 4J = 0.8, 3/6-H).

^{13}C -NMR (D_2O) als Dihydrochlorid: δ = 108.24 (d, C-4,5); 123.05 (C-1/8'); 130.47 (s, C-8a/9a); 140.92 (d, C-6/6'); 150.37 (s, 4a/10a).

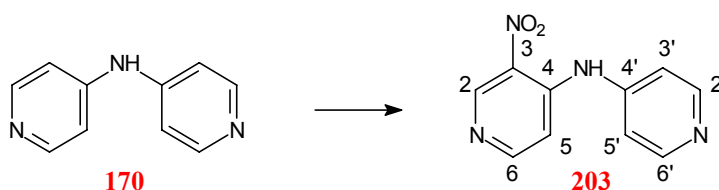
EI-MS: m/z (%) = 182 (100; M^+); 155 (24); 129 (14); 104 (16).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 204 nm (3.00); 232 (3.19); 252 (3.64); 258 (sh, 3.57); 344 (2.85); 354 (sh, 2.81); 372 (sh, 2.34).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3446 cm^{-1} (w); 3431 (w); 3247 (w); 3134 (m); 3045 (m); 3009 (m); 2957 (m); 2917 (m); 2913 (m); 2879 (m); 2835 (m); 2831 (m); 2827 (m); 2785 (m); 2730 (m); 1621 (w); 1609 (m); 1547 (w); 1525 (s); 1420 (w); 1405 (w); 1328 (m); 1313 (w); 1261 (w); 1184 (w); 1172 (w); 1163 (w); 1060 (w); 1054 (w); 819 (w); 798 (s); 771 (w); 705 (w); 640 (m); 580 (w).

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_4$ (182.2)	ber.:	C 65.84	H 3.32	N 30.71
	gef.:	C 64.95	H 4.24	N 30.95

3-Nitro-4,4'-dipyridylamin (**203**)^[125]



Herstellung nach Koenigs und Jung^[125]. Ausb. 90 %. Schmp. 122–123 °C.

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 7.23 (dd, 3J = 4.8 Hz, 4J = 1.5, 2H, 3'/5'-H); 7.34 (d, 3J = 6.1, 1H, 5-H); 8.46 (d, 1H, 6-H); 8.67 (dd, 3J = 4.8, 4J = 1.5, 2H, 2'/6'-H); 9.36 (s, 1H, 2-H); 9.73 (s, 1H, NH).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 109.56 (d, C-3'/5); 116.72 (d, C-5); 144.51 (s) und 144.84 (s, C-4, C-4'); 149.10 (d, C-2); 151.54 (d, C-2'/6'); 153.94 (d, C-6).

Die Zuordnung erfolgte durch Spektrenvergleich mit **170** und **196**.

EI-MS: m/z (%) = 216 (100; M^+); 199 (22); 171 (20); 170 (10); 143 (10); 142 (15); 132 (12); 118 (14).

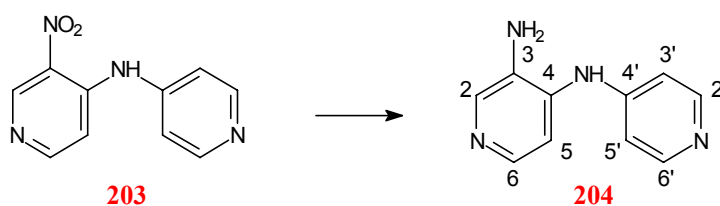
UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 204 nm (4.05); 218 (4.05); 264 (3.90); 284 (3.98); 362 (3.60).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 198 nm (4.31); 234 (4.06); 260 (3.60); 278 (3.62); 304 (sh, 3.08); 308 (sh, 2.85).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3444 cm⁻¹ (w); 3324 (m); 3113 (w); 3060 (w); 3044 (w); 1615 (s); 1588 (vs); 1560 (m); 1519 (s); 1509 (s); 1436 (w); 1357 (m, NO₂); 1241 (m); 1223 (m); 1183 (m); 1047 (m); 911 (m); 811 (m); 545 (m).

C ₁₀ H ₈ N ₄ O ₂ (216.2)	ber.:	C 55.56	H 3.73	N 25.91
	gef.:	C 55.48	H 3.75	N 26.06

3-Amino-4,4'-dipyridylamin (**204**)^[125]



Herstellung nach Koenigs und Jung^[125]. Ausb. 80 %. Schmp. 239 °C.

¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 5.06 (s, 2H, NH₂); 6.87 (dd, ³*J* = 4.8 Hz, ⁴*J* = 1.5, 2H, 3'/5'-H); 7.08 (d, ³*J* = 5.2, 1H, 5-H); 7.41 (d, ³*J* = 5.2, 1H, 6-H); 8.04 (s, 1H, 2-H); 8.16 (s, 1H, NH); 8.22 (d, ³*J* = 4.8, ⁴*J* = 1.5, 2H, 2'/6'-H).

¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 110.24 (d, C-3'/5'); 114.81 (d, C-5); 131.94 (s, C-3); 136.93 (s, C-4); 137.93 (d, C-2); 138.30 (d, C-6); 149.43 (s, C-4'); 150.05 (d, C-2'/6').

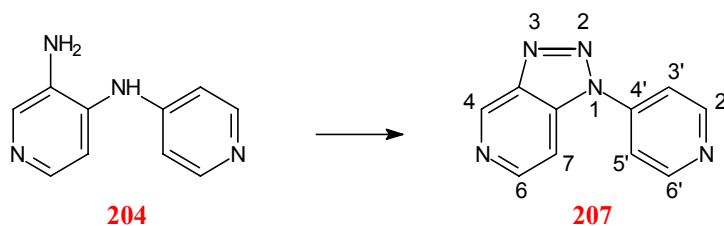
Die Zuordnung erfolgte durch Spektrenvergleich mit **170** und **197**.

EL-MS: *m/z* (%) = 186 (100; M⁺); 185 (27); 171 (40); 159 (18).

UV/Vis (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 208 nm (4.30); 242 (4.23); 278 (4.04); 316 (4.11).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3442 cm⁻¹ (m); 3423 (w); 3406 (w); 3359 (m); 3241 (w); 3237 (w); 3159 (m); 3036 (w); 3017 (w); 2973 (w); 2956 (w); 2924 (w); 2913 (w); 1637 (m); 1604 (s); 1575 (vs); 1517 (s); 1430 (m); 1344 (s); 1332 (m); 1323 (s); 1213 (s); 1193 (w); 996 (s); 908 (w); 818 (m); 800 (m); 601 (w); 547 (w).

C ₁₀ H ₁₀ N ₄ (186.2)	ber.:	C 64.50	H 5.41	N 30.09
	gef.:	C 64.38	H 5.40	N 30.18

1-(4'-Pyridyl)-[3,4-d]-pyrido-[1H]-1,2,3-triazol (**207**)^[125]

Herstellung nach Koenigs und Jung^[125]. (Dort als 3-Amino-4'-pyridyl-3,4-pyrido-triazol bezeichnet). Ausb. 61 % (Lit.: 80 %). Schmp. 244 °C (unter Zers.; Lit.^[125]: 183 °C).

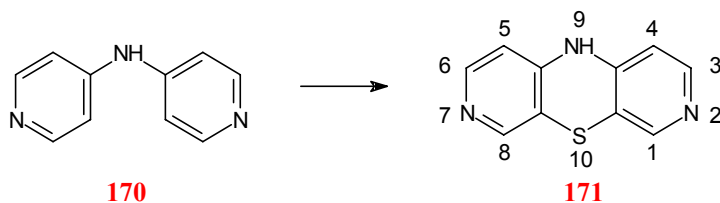
¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.06 (dd, 3J = 4.6 Hz, 4J = 1.5, 2H, 3'/5'-H); 8.23 (dd, 3J = 5.9, 4J = 0.9, 1H, 6-H); 8.74 (d, 3J = 5.9, 1H, 7-H); 8.88 (dd, 3J = 4.6, 4J = 1.5, 2H, 2'/6'-H); 9.64 (d, 4J = 0.9, 1H, 4-H).

¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 106.57 (d, C-7); 115.65 (d, C-3'/5'); 134.94 (s, C-3a); 142.56 (s) und 143.29 (s, C-4', C-7a); 144.60 (C-6); 146.54 (C-4); 151.73 (d, C-2'/6').

EI-MS: m/z (%) = 197 (20; M⁺); 170 (12); 169 (100; M⁺ - N₂); 168 (26); 143 (14); 142 (15); 128 (10); 118 (11); 115 (16); 114 (8); 78 (15); 52 (30).

UV/Vis (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 204 nm (4.34); 234 (4.34); 236 (sh, 4.32); 278 (3.89).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3450 cm⁻¹ (w); 3445 (w); 3090 (w); 3075 (w); 3040 (w); 3020 (w); 2995 (w); 1605 (m); 1585 (s); 1505 (m); 1475 (w); 1435 (s); 1415 (m); 1195 (m); 1050 (m); 1045 (s); 1005 (m); 930 (s); 815 (s); 795 (m); 720 (m); 630 (w); 595 (m); 580 (w); 530 (m).

2,7-Diazaphenothiazin (**171**)^[17]

Herstellung nach Kopp und Strell^[17], wobei **170** mit der zweifachen molaren Menge S₈ und etwas I₂ als Katalysator bis zum Ende der H₂S-Entwicklung bei 270 °C verschmolzen wird. Das Produkt wird durch Sublimation aus dem Methanolextrakt des Schmelzkuchens gewonnen. Ausb. 7 % (Lit.^[17] 9 %).

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 6.58 (d, 3J = 5.3 Hz, 2H, 4/5-H); 7.93 (s, 2H, 1/8-H); 8.03 (d, 3J = 5.3, 2H, 3/6-H); 9.60 (s, 1H, NH).

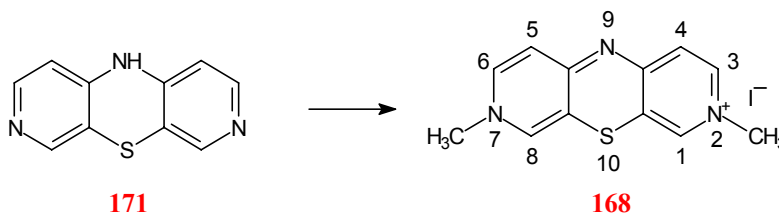
$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 109.54 (d, C-4/5); 113.01 (s, C-8a/10a); 146.17 (d, C-1/8); 146.34 (s, C-4a/9a); 149.18 (d, C-3/6).

EI-MS: m/z (%) = 201 (100; M^+).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 204 nm (4.05); 228 (4.15); 260 (4.65); 300 (3.40); 342 (sh, 3.13); 352 (sh, 3.10).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3440 cm^{-1} (w); 3255 (w); 3142 (m); 3029 (m); 3000 (m); 2954 (m); 2947 (m); 2923 (s); 2878 (m); 2862 (m); 2832 (m); 1605 (m); 1555 (s); 1481 (m); 1404 (m); 1317 (m); 1171 (w); 1040 (m); 908 (w); 821 (w); 808 (m).

2,7-Dimethyl-2,7-diazaphenothiazinylium-iodid (**168**)



0.206 g (1.023 mmol) **171** und 0.6 mL (9.6 mmol) CH_3I werden in 30 mL EtOH 3.5 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die anfangs gelbe Lösung rot färbt. Die flüchtigen Bestandteile werden abdestilliert. Der gelbe Feststoff wird in einem Lösungsmittel aus 13.4 M NH_3 , MeOH und CHCl_3 aufgenommen und über eine Säule (Alox N S1; MeOH/ CHCl_3 9:1) filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen roten Feststoff, der unter Erwärmen in 140 mL Pyridin aufgenommen und mit Cyclohexan ausgefällt wird. Ausb. 0.240 g (0.672 mmol, 66 %). Schmp. 304 °C.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 3.61 (s, 6H, CH_3); 6.18 (d, 3J = 6.9 Hz, 2H, 4/5-H); 7.56 (d, 4J = 1.7, 2H, 1/8-H); 7.66 (dd, 3J = 6.9, 4J = 1.7, 2H, 3/6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 44.29 (q, CH_3); 115.75 (d, C-4/5); 116.72 (s, C-8a/10a); 136.36 (d, C-1/8); 144.11 (d, C-3/6); 160.70 (s, C-4a/9a).

FAB-MS pos. (NBA): m/z (%) = 230 (100; Cat^+).

FAB-MS neg. (NBA): m/z (%) = 127 (62; I⁻); 153 (100; NBA); 279 (50; NBA I⁻).

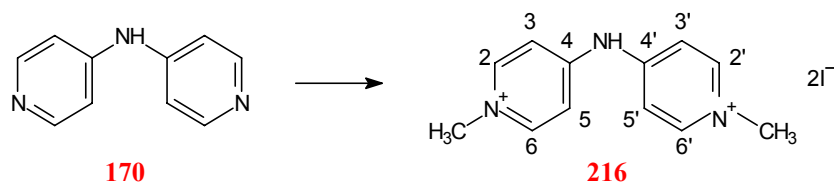
UV/Vis (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 194 nm (4.57); 206 (sh, 4.45); 210 (sh, 4.43); 246 (4.41); 296 (4.76); 362 (3.56); 520 (4.04).

UV/Vis (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 202 nm (4.32); 222 (4.37); 228 (sh, 4.34); 244 (sh, 4.14); 294 (4.79); 358 (3.52); 510 (4.03).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3486 cm⁻¹ (m); 3101 (m); 3028 (m); 3004 (m); 2961 (m); 1608 (m); 1483 (m); 1417 (s); 1367 (s); 1207 (s); 848 (w); 830 (w); 546 (w).

C ₁₂ H ₁₂ N ₃ SI (357.2)	ber.:	C 40.35	H 3.39	N 11.76	S 8.98
	gef.:	C 40.06	H 3.21	N 11.61	S 9.11

Bis-(1-methyl-pyridinium-4-yl)-amin-diiodid (**216**)^[121]



Eine Suspension von 4.00 g (23.36 mmol) **170** und 3.0 mL (48.2 mmol) CH₃I in 100 mL Nitromethan wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die feinen, hellgelben Nadeln werden abgesaugt, mit Et₂O gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 9.67 g (21.24 mmol; 91 %).

¹H-NMR ([D₆]DMSO) 200 MHz: δ = 4.21 (s, 6H, NCH₃); 7.80 (d, ³ J = 7.3 Hz, 4H, 3/5/3'/5'-H); 8.76 (d, ³ J = 7.3, 4H, 2/6/2'/6'-H); 11.55 (s, 1H, NH).

¹³C-NMR ([D₆]DMSO) 50 MHz: δ = 46.26 (d, NCH₃); 114.82 (d, C-3/5/3'/5'); 146.02 (d, C-2/6/2'/6'); 151.59 (s, C-4/4').

FAB-MS pos. (NBA): m/z (%) = 200 (100; Cat²⁺ – H⁺); 526 (2.5); 527 (1.75); 782 (0.5); 852 (0.9).

FAB-MS neg. (NBA): m/z (%) = 127 (81; I⁻); 279 (100; NBA I⁻ – H); 305 (16); 432 (19); 453 (30); 454 (12.5); 580 (6); 606 (5); 779 (10); 780 (7); 903 (6).

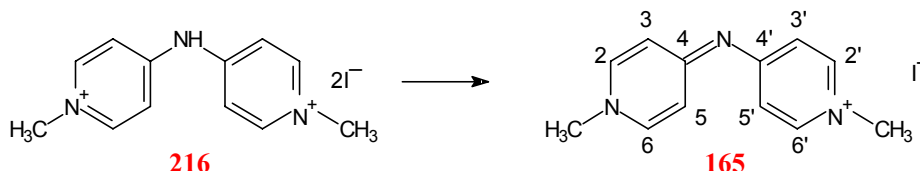
UV/Vis (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 204 nm (4.49); 222 (4.59); 238 (sh, 4.18); 258 (sh, 3.71); 294 (3.62); 328 (3.83); 382 (sh, 4.63); 390 (4.75).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 194 nm (4.77); 210 (sh, 4.60); 222 (sh, 4.40); 226 (sh, 4.37); 246 (4.48); 326 (4.49); 390 (sh, 4.35); 400 (4.46).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3483 cm⁻¹ (w); 3448 (w); 3442 (w); 3434 (w); 3427 (w); 3087 (w); 3059 (w); 3033 (w); 2998 (m); 2941 (m); 2859 (w); 1659 (w); 1629 (vs); 1579 (w); 1562 (w); 1538 (s); 1507 (vs); 1484 (s); 1459 (w); 1451 (w); 1413 (w); 1359 (s); 1335 (m); 1209 (s); 1198 (s); 1035 (w); 842 (w); 826 (m); 519 (m).

C ₁₂ H ₁₅ N ₃ I ₂ (455.1)	ber.:	C 31.67	H 3.32	N 9.23
	gef.:	C 31.44	H 3.29	N 8.90

1,1'-Dimethyl-4,4'-aza-pyridocyanin-iodid (**165**)^[121]



Herstellung nach Leubner^[121]. Zur Umsetzung zu **165** werden 6.00 g (13.30 mmol) **216** in 4 mL 13.4 M NH₃ aufgenommen und zur Entfernung des Wassers über eine Säule (Alox N Super 1, MeOH/CHCl₃ 9:1) filtriert. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der gelbe Feststoff in Pyridin aufgenommen und mit *n*-Hexan ausgefällt. Ausb. 3.79 g (11.58 mmol; 88 %). Schmp. 200 °C.

¹H-NMR ([D₆]DMSO) 200 MHz: δ = 3.87 (s, 6H, NCH₃); 6.90 (d, ³*J* = 7.4 Hz, 4H, 3/5/3'/5'-H); 8.07 (d, ³*J* = 7.4, 4H, 2/6/2'/6'-H).

¹³C-NMR ([D₆]DMSO) 50 MHz: δ = 44.12 (NCH₃); 115.08 (C-3/5/3'/5'); 143.06 (C-2/6/2'/6'); 161.33 (C-4/4').

FAB-MS pos. (NBA): *m/z* (%) = 200 (100; Cat⁺); 326 (1); 527 (3.5); 842 (1.8).

UV/Vis (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 202 nm (4.34); 224 (4.40); 258 (3.90); 290 (3.60); 382 (sh, 4.68); 390 (4.80).

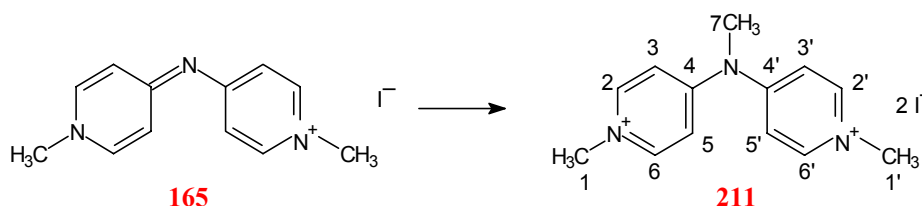
UV/Vis (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 196 nm (4.64); 208 (sh, 4.42); 228 (4.27); 246 (4.32); 258 (sh, 4.05); 300 (3.73); 348 (sh, 3.44); 358 (sh, 3.83); 390 (sh, 4.70); 400 (4.80).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3589 cm⁻¹ (w); 3568 (w); 3483 (m); 3448 (m); 3442 (m); 3433 (m); 3431 (m); 3424 (m); 3280 (w); 3036 (w); 1656 (m); 1626 (s); 1554 (w); 1489 (vs); 1436 (m); 1422 (w);

1396 (s); 1351 (w); 1279 (w); 1195 (s); 1155 (w); 1131 (w); 1025 (w); 861 (w); 838 (m); 817 (m); 713 (m); 506 (m); 483 (w); 429 (w).

$C_{12}H_{14}N_3I$ (327.2)	ber.:	C 44.05	H 4.31	N 12.84
	gef.:	C 44.08	H 4.39	N 12.80

Bis-(1-methyl-pyridinium-4-yl)-methyamin-diiodid (**211**)



0.30 g (0.90 mmol) **165**, 15 mL Nitromethan und 0.15 mL (2.40 mmol) CH_3I werden für 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die anfangs gelbe Lösung wird orange. Nach Abkühlen und Zugabe von 20 mL *n*-Hexan und 40 mL Aceton werden die ausfallenden gelben, feinen Nadeln abfiltriert und getrocknet. Ausb.: 0.33 g (0.70 mmol; 78 %). Schmp. 255 °C.

1H -NMR ([D_6]DMSO): δ = 3.66 (s, 3H, H-7); 4.21 (s, 6H, H-1/1'); 7.90 (d, 3J = 7.3 Hz, 4H, H-3/3'/5/5'); 8.82 (d, 3J = 7.3, 4H, H-2/2'/6/6').

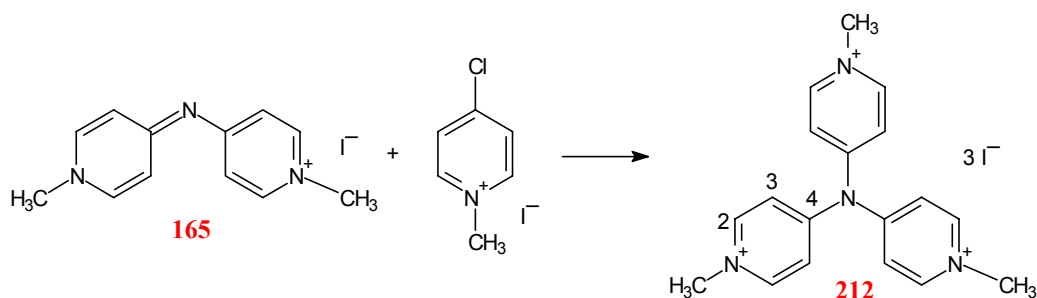
^{13}C -NMR ([D_6]DMSO): δ = 40.02 (q, C-7); 46.20 (q, C-1/1'); 117.65 (d, C-3/3'/5/5'); 145.93 (d, C-2/2'/6/6'); 155.96 (s, C-4/4').

FAB-MS pos. (NBA): m/z (%) = 200 (100; $Cat^{2+} - CH_3^+$); 230 (4); 342 (10; $Cat^{2+} I^-$); 555 (2.4); 810 (5.4).

UV/Vis (MeOH): λ (lg ϵ) = 204 nm (4.48); 222 (4.53); 240 (sh, 4.19); 254 (sh, 3.99); 264 (sh, 3.95); 274 (sh, 3.90); 344 (4.33); 392 (3.28).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3442 cm^{-1} (m); 3425 (m); 3025 (s); 1657 (s); 1634 (vs); 1573 (m); 1552 (m); 1514 (vs); 1439 (m); 1398 (w); 1372 (s); 1345 (m); 1324 (m); 1284 (w); 1234 (m); 1225 (s); 1203 (s); 1182 (m); 1164 (w); 1135 (m); 1046 (m); 897 (m); 846 (m); 824 (m); 563 (m); 520 (m).

$C_{13}H_{17}N_3I_2$ (469.1)	ber.:	C 33.29	H 3.65	N 8.96
	gef.:	C 33.09	H 3.63	N 8.79

Tris-(1-methyl-pyridinium-4-yl)-amin-triiodid (**212**)

0.078 g (0.310 mmol) 4-Chlor-1-methyl-pyridinium-iodid und 0.100 g (0.310 mmol) **165** werden in 50 mL abs. CH₃CN 5 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus MeOH erhält man **212** als sehr feine, gelbliche Nadeln. Ausb.: 0.080 g (0.12 mmol; 39 %). Schmp. 275 °C. *Eine befriedigende Elementaranalyse der stark polaren Verbindung konnte nicht erhalten werden.*

¹H-NMR ([D₆]DMSO) 200 MHz: δ = 4.32 (s, 9H, CH₃); 8.06 (d, ³J = 7.2 Hz, 6H, 3-H); 9.06 (d, ³J = 7.2, 6H, 2-H).

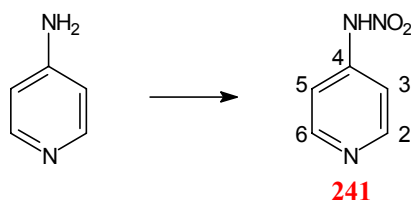
¹³C-NMR ([D₆]DMSO) 50 MHz: δ = 47.13 (CH₃); 122.61 (C-3); 147.51 (C-2); 154.68 (C-4).

FAB-MS pos. (NBA): m/z (%) = 186 (38; Cat³⁺ – C₅H₄N-CH₃⁺ – CH₃⁺); 200 (100; Cat³⁺ – C₅H₄N-CH₃²⁺); 256 (10); 277 (14; Cat³⁺ – CH₃⁺ – H⁺); 293 (16; Cat⁺); 420 (22; Cat²⁺ I⁻); 483 (3); 547 (14; Cat³⁺ 2I⁻).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ε) = 204 nm (4.68); 222 (4.72); 240 (sh; 4.42); 256 (sh, 4.08); 290 (3.62); 346 (sh, 3.48); 352 (sh, 3.70); 362 (sh, 4.07); 384 (sh, 4.66); 390 (4.76).

IR (KBr): ν̃ = 3458 cm⁻¹ (s); 3424 (s); 3015 (s); 1638 (vs); 1580 (m); 1514 (s); 1363 (w); 1317 (s); 1295 (m); 1229 (m); 1197 (m); 858 (w); 579 (w); 536 (w); 501 (m); 460 (w).

C ₁₈ H ₂₁ N ₄ I ₃ (674.1)	ber.:	C 32.07	H 3.14	N 8.31
	gef.:	C 30.70	H 3.32	N 8.29

4-Nitraminopyridin (**241**)^[159]

Herstellung nach Koenigs, Kinne und Weiß^[159]. Ausb.: 95 %. Schmp. 243–244 °C.

¹H-NMR ([D₆]DMSO) 200 MHz: δ = 7.47 (d, 3J = 7.4 Hz, 2H; 3/5 -H); 8.24 (d, 3J = 7.4, 2H, 2/6-H); 13.38 (s, 1H, NH).

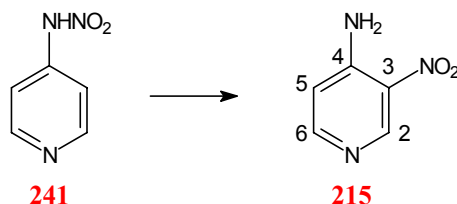
¹³C-NMR ([D₆]DMSO) 50 MHz: δ = 114.25 (C-3/5); 140.68 (C-2/6); 161.06 (C-4).

EI-MS: m/z (%) = 139 (30; M⁺); 109 (28); 93 (100; M⁺ – NO₂); 66 (44).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 206 nm (sh, 3.77); 226 (4.00); 246 (sh, 3.46); 332 (4.31).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3457 cm⁻¹ (w); 3074 (w); 3024 (w); 2738 (m); 2735 (m); 2732 (m); 2646 (m); 2640 (m); 2032 (w); 1944 (w); 1634 (m); 1610 (s); 1513 (m); 1484 (s); 1450 (vs); 1392 (s); 1289 (s); 1274 (s); 1229 (vs); 1183 (vs); 1099 (m); 826 (m); 426 (m).

C ₅ H ₅ N ₃ O ₂ (139.1)	ber.:	C 43.17	H 3.62	N 30.21
	gef.:	C 43.01	H 3.62	N 30.36

4-Amino-3-nitropyridin (**215**)^[160]

Herstellung nach Koenigs, Mielsch und Gurit^[160]. Ausb.: 44 % (Lit.: 50 %). Schmp. 200 °C.

¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 6.87 (d, 3J = 6.0 Hz, 1H, 5-H); 7.93 (s, 2H, NH₂); 8.10 (d, 3J = 6.0, 1H, 6-H); 8.95 (s, 1H, 2-H).

¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 112.75 (d, C-5); 128.73 (s, C-3); 148.13 (d, C-2); 149.53 (s, C-4); 151.62 (d, C-6).

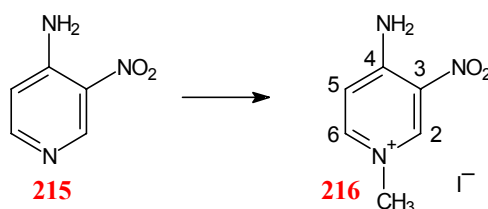
EI-MS: m/z (%) = 139 (100; M^+); 93 (50); 66 (26).

UV/Vis (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 204 nm (4.06); 232 (4.30); 260 (sh, 3.63); 354 (3.67).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3395 cm^{-1} (s); 3348 (m); 3305 (s); 3205 (s); 3065 (m); 1635 (vs); 1613 (s); 1554 (s); 1525 (m); 1500 (m); 1466 (s); 1422 (m); 1355 (s); 1321 (w); 1244 (s); 1193 (s); 1130 (m); 1064 (m); 1000 (m); 884 (m); 841 (w); 773 (w); 715 (w); 701 (m); 640 (m); 572 (w); 554 (w); 417 (w).

$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$ (139.1)	ber.:	C 43.17	H 3.62	N 30.21
	gef.:	C 43.47	H 3.74	N 29.29

4-Amino-1-methyl-3-nitropyridinium-iodid (**216**)



0.20 g (1.44 mmol) **215** werden in Anlehnung an Lit.^[161] in 25 mL MeOH gelöst und mit 0.9 mL (1.4 mmol) CH_3I versetzt. Die Lösung wird 3 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man 0.25 g eines orangegelben Pulvers, aus dem durch Umkristallisation aus 25 mL EtOH rotorange Kristalle erhalten werden. Ausb.: 0.11 g (0.39 mmol; 27 %). Schmp.: 254–255 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 4.03 (s, 3H, CH_3); 7.23 (d, 3J = 7.3 Hz, 1H, 5-H); 8.27 (dd, 3J = 7.3, 4J = 1.1, 1H, 6-H); 9.04 (d, 1H, NH-H); 9.51 (s, 4J = 1.1, 1H, 2-H); 9.53 (s, 1H, NH-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 45.23 (q, CH_3); 114.87 (d, C-5); 128.28 (s, C-3); 143.95 (d) und 145.69 (d, C-2, C-6); 151.36 (s, C-4).

FAB-MS pos. (Glycerin (G)): m/z (%) = 93 (100; GH^+); 154 (16; Cat^+); 246 (3; GCat^+).

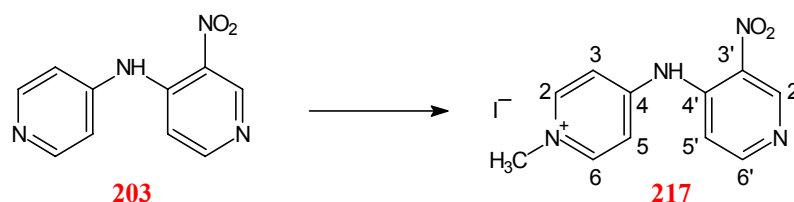
FAB-MS neg. (Glycerin (G)): m/z (%) = 127 (22; I^-); 183 (100; $\text{G}_2 - \text{H}^+$); 219 (34; GI^-); 311 (20; G_2I^-); 403 (6; G_3I^-); 495 (4; G_3I^-).

UV/Vis (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 204 nm (sh, 4.25); 208 (sh, 4.28); 224 (4.46); 266 (4.12); 272 (sh, 4.09); 334 (3.58).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3314 cm⁻¹ (s); 3246 (m); 3109 (vs); 3062 (s); 3047 (s); 1673 (vs); 1669 (vs); 1618 (s); 1564 (s); 1511 (s); 1459 (m); 1427 (m); 1407 (m); 1359 (m); 1312 (s); 1303 (s); 1277 (vs); 1205 (s); 1122 (m); 1010 (w); 934 (w); 867 (m); 787 (w); 711 (s); 695 (m); 536 (s) 415 (w).

C ₆ H ₈ N ₃ O ₂ I (281.1)	ber.:	C 25.64	H 2.87	N 14.95
	gef.:	C 25.54	H 2.66	N 14.64

3'-Nitro-4'-pyridyl-amino-1-methyl-pyridin-4-yl-ium-iodid (**217**)



Eine Lösung von 0.30 g (1.39 mmol) **203** in 30 mL CH₂Cl₂ werden mit 0.1 mL (1.06 mmol) CH₃I versetzt. Die Reaktionslösung wird 3 d bei Raumtemp. gerührt. Der gelbe Feststoff wird abgesaugt und aus EtOH umkristallisiert. Ausb.: 0.19 g (0.53 mmol; 38 %). Schmp. 219 °C.

¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 4.13 (s, 3H, CH₃); 7.60 (dd, ³*J* = 10.1 Hz, ⁴*J* = 2.6, 2H, 3/5-H); 7.76 (d, ³*J* = 5.6, 1H, 5'-H); 8.60 (dd, ³*J* = 10.1, ⁴*J* = 2.6, 2H, 2/6-H); 8.81 (d, ³*J* = 5.6, 2H, 6'-H); 9.25 (s, 1H, 2'-H); 10.73 (s, 1H, NH).

¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 45.76 (q, CH₃); 112.92 (d, C-3/5); 117.78 (d, C-5'); 137.45 (s, C-3'); 139.74 (s, C-4'); 145.37 (d, C-2/6); 147.59 (d, C-2'); 153.39 (s, C-4); 154.83 (d, C-6').

FAB-MS pos. (NBA): *m/z* (%) = 184 (14; Cat⁺ - NO₂ - H); 231 (100; Cat⁺); 589 (3.5; 2Cat⁺ I⁻); 934 (0.3).

FAB-MS neg. (NBA): *m/z* (%) = 127 (100; I⁻); 280 (38; NBA I⁻); 357 (18; Cat⁺ I⁻ - H⁺); 484 (16; Cat⁺ 2I⁻ - H); 715 (1.2; 2Cat⁺ 2I⁻ - H⁺); 842 (3.6; 2Cat⁺ 3I⁻ - H).

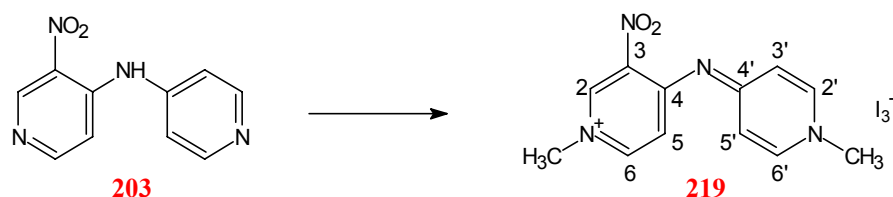
UV/Vis (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 204 nm (4.39); 222 (4.46); 268 (3.97); 298 (4.13); 332 (4.10); 380 (sh, 3.56); 388 (sh, 3.45); 398 (sh, 3.34).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3448 cm⁻¹ (w); 3442 (w); 3426 (w); 3269 (m); 3071 (w); 3043 (w); 3020 (m); 2975 (w); 1646 (s); (1603 (vs); 1585 (s); 1571 (s); 1562 (s); 1523 (vs); 1506 (s); 1482 (m); 1422 (m); 1357 (s); 1328 (s); 1274 (m); 1250 (m); 1237 (m); 1222 (s); 1201 (s); 1168 (w); 1141 (w);

1128 (w); 1057 (m); 908 (w); 882 (w); 855 (m); 844 (m); 827 (m); 759 (w); 696 (w); 637 (w); 576 (w); 565 (m); 515 (m); 505 (m).

$C_{11}H_{11}N_4O_2I$ (358.1)	ber.:	C 36.89	H 3.10	N 15.64
	gef.:	C 36.60	H 3.03	N 15.52

1,1'-Dimethyl-3-nitro-4,4'-pyridyl-azamethinium-triiodid (**219**)



1.00 g (4.63 mmol) **203** werden in 50 mL MeOH gelöst, mit 2.5 mL (65 mmol) CH_3I versetzt und 4 w bei Raumtemp. stehengelassen. Die metallisch schwarz glänzenden Kristalle werden abgesaugt, mit 10 mL MeOH und 50 mL Et_2O gewaschen und getrocknet. Ausb.: 1.40 g (2.24 mmol; 48 %). Schmp. 204 °C.

1H -NMR ([D_6]DMSO): δ = 4.24 (s, 3H, NCH_3); 4.27 (s, 3H, NCH_3); 7.94 (d, 3J = 7.2 Hz, 2H, 3'/5'-H); 8.00 (d, 3J = 7.3, 1H, 5-H); 8.77 (dd, 3J = 7.3, 4J = 1.3, 1H, 6-H); 8.90 (d, 3J = 7.2, 2H, 2'/6'-H); 9.72 (s, 4J = 1.3, 1H, 2-H).

^{13}C -NMR ([D_6]DMSO): δ = 46.41 (q, NCH_3); 46.83 (q, NCH_3); 116.32 (d, C-5); 118.82 (d, C-3'/5'); 134.32 (s, C-3); 145.47 (d, C-2); 146.36 (d, C-2'/6'); 147.02 (s, C-4); 147.13 (d, C-6); 152.17 (s, C-4').

FAB-MS pos. (NBA): m/z (%) = 229 (34; $Cat^+ - O$); 245 (100; Cat^+); 391 (10); 399 (10; $Cat^+ NBA + H$); 617 (0.65; $2Cat^+ I^-$).

FAB-MS neg. (NBA): m/z (%) = 127 (94; I^-); 280 (100; $NBA I^-$); 381 (20; I_3^-); 652 (2.5); 753 (0.7; $Cat^+ I_3^- I^-$); 871 (2.3; $2Cat^+ 3I^-$).

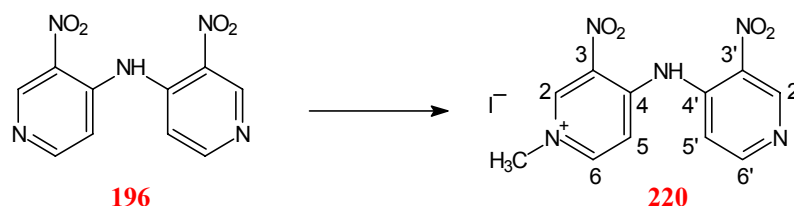
UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 204 nm (4.53); 222 (4.70); 292 (4.15); 370 (4.40); 448 (sh, 3.35).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 194 nm (4.76); 210 (4.67); 246 (4.51); 294 (4.53); 362 (4.49); 422 (sh, 3.84); 434 (sh, 3.63); 448 (sh, 3.37).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3436 cm⁻¹ (w); 3238 (w); 3114 (w); 3022 (w); 3007 (w); 1667 (s); 1637 (s); 1604 (m); 1593 (m); 1566 (s); 1552 (s); 1519 (s); 1490 (m); 1474 (w); 1360 (m); 1351 (w); 1316 (w); 1299 (m); 1284 (s); 1211 (s); 812 (m); 538 (w); 522 (w).

C ₁₂ H ₁₃ N ₄ O ₂ I ₃ (626.0)	ber.:	C 23.02	H 2.09	N 8.95
	gef.:	C 23.00	H 2.22	N 8.92

3'-Nitro-4'-pyridyl-amino-1-methyl-3-nitro-pyridin-4-yl-ium-iodid (**220**)



0.37 g (1.70 mmol) **196** werden in 20 mL Nitromethan gelöst, mit 0.13 mL (2.0 mmol) Iodmethan versetzt, 1 h unter Rückfluß erhitzt und für 2 d auf -22 °C abgekühlt. Die roten Kristalle werden abgesaugt, mit Et₂O gewaschen und zur Entfernung des eingeschlossenen Nitromethans aus MeOH umkristallisiert. Ausb.: 0.632 g (1.36 mmol; 80 %). Schmp. 199 °C

¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 4.17 (s, 3H, CH₃); 7.62 (d, ³J = 7.4 Hz, 1H, 5-H); 7.67 (d, 1H, ³J = 5.7, 5'-H); 8.54 (d, ³J = 7.4, 1H, 6-H); 8.84 (d, ³J = 5.7, 1H, 6'-H); 9.35 (s, 1H, 2'-H); 9.71 (s, 1H, 2-H).

¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 45.87 (q, CH₃); 114.76 (d, C-5); 119.55 (d, C-5'); 132.61 (s, C-3); 138.69 (s, C-3'); 142.23 (s, C-4'); 145.37 (d, C-2); 145.92 (d, C-6); 145.92 (d, C-2'); 148.68 (s, C-4); 152.74 (d, C-6').

FAB-MS pos. (NBA): m/z (%) = 260 (13); 276 (100; Cat⁺); 551 (10; 2Cat⁺ - H⁺); 826 (1.2; 3Cat⁺ - 2H⁺).

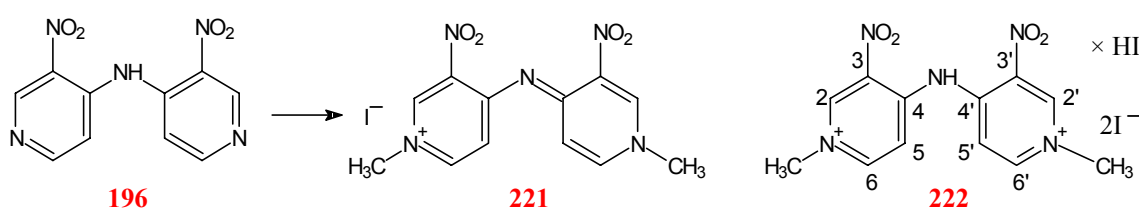
FAB-MS neg. (NBA): m/z (%) = 127 (100; I⁻); 280 (18; NBAI⁻); 402 (96; Cat⁺I⁻ - H⁺); 403 (34); 529 (10; Cat⁺ 2I⁻ - H⁺); 676; 804 (5).

UV/Vis (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 208 (4.43); 212 (4.47); 222 (4.57); 248 (4.14); 288 (4.11); 332 (3.94); 342 (3.92); 350 (3.91); 396 (3.60).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 34510 cm^{-1} (w); 3227 (w); 3074 (w); 3034 (w); 1661 (s); 1588 (s); 1551 (s); 1520 (s); 1431 (m); 1410 (m); 1348 (m); 1317 (w); 1292 (w); 1249 (w); 1231 (w); 1207 (m); 896 (w); 815 (m); 756 (w); 539 (w); 524 (w).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_5\text{O}_4\text{I}$ (403.1)	ber.:	C 32.77	H 2.50	N 17.37
	gef.:	C 32.83	H 2.42	N 17.35

1,1'-Dimethyl-3,3'-nitro-4,4'-pyridyl-azamethinium-iodid (**221**) und Bis-(1-methyl-3-nitro-pyridinium-4-yl)-amin-diiodid-Hydroiodid (**222**)



1.30 g (4.95 mmol) **196** und 2.5 mL (40.1 mmol) Iodmethan werden in 100 mL Nitromethan 4 h unter Rückfluß erhitzt und im Vakuum (ca. 300 mbar) vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird mit CHCl_3 gewaschen in 100 mL MeOH aufgenommen und heiß filtriert. Dieser Vorgang wird zweimal wiederholt, wobei man 1.59 g (2.37 mmol; 48 %) eines grünen amorphen in MeOH unlöslichen Pulvers (**222**) mit einem Schmp. von 176 °C (Zers.) zurückbehält, während aus dem MeOH nach Einengen in der Kälte 0.85 g (2.03 mmol; 41 %) einer rötlichen Verbindung (**221**) mit einem Schmp. von 209 °C kristallisieren.

1,1'-Dimethyl-3,3'-nitro-4,4'-pyridyl-azamethinium-iodid (221**):**

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 4.01 (s, 6H, CH_3); 7.17 (d, 3J = 7.2 Hz, 2H, 5/5'-H); 8.25 (dd, 3J = 7.2, 4J = 1.8, 2H, 6/6'-H); 9.36 (d, 4J = 1.8, 2H, 2/2'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 45.13 (q, CH_3); 117.20 (d, C-5/5'); 135.67 (s, C-3/3'); 144.09 (d, C-2/2'); 144.15 (d, C-6/6'); 152.02 (s, C-4/4').

FAB-MS pos. (NBA): m/z (%) = 290 (100; Cat^+); 416 (0.7; $\text{Cat}^+ \text{I}^- - \text{H}^-$); 707 (1.4, $2\text{Cat}^+ \text{I}^-$).

FAB-MS neg. (NBA): m/z (%) = 127 (100; I^-); 280 (22; NBAI^-); 543 (26; $\text{Cat}^+ 2\text{I}^- - \text{H}$); 544 (5); 945 (19; $2\text{Cat}^+ 3\text{I}^- - \text{O}$).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 206 nm (sh, 4.43); 222 (4.58); 300 (3.95); 348 (sh, 4.11); 370 (sh, 4.13); 398 (4.21).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 192 nm (4.58); 210 (4.58); 220 (sh, 4.50); 244 (4.45); 298 (3.93); 322 (sh, 3.96); 364 (sh, 4.15); 382 (sh, 4.19); 398 (4.24); 454 (sh, 3.22).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3490 cm⁻¹ (w); 3424 (w); 3075 (w); 3006 (w); 2960 (w); 2907 (w); 1668 (w); 1640 (s); 1538 (vs); 1524 (vs); 1479 (s); 1443 (m); 1426 (w); 1402 (m); 1360 (m); 1324 (m); 1203 (s); 1112 (w); 935 (w); 813 (m); 573 (w); 519 (m).

C ₁₂ H ₁₂ N ₅ O ₄ I (417.2)	ber.:	C 34.55	H 2.90	N 16.79
	gef.:	C 33.68	H 2.75	N 16.26

Bis-(1-methyl-3-nitro-pyridinium-4-yl)-amin-diiodid-Hydroiodid (222):

Die ¹H-NMR und ¹³C-NMR-Spektren von **222** in [D₆]DMSO sind identisch mit denen von **221**, es liegt in DMSO offensichtlich die vollständig dissoziierte Form des Salzes von **222** also **221** vor.

FAB-MS pos. (NBA) und FAB-MS neg. (NBA) von **222** stimmen mit denen von **221** überein, da zwei HI abgespalten werden und entsprechend ein Spektrum von **221** erhalten wird.

UV/Vis (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 204 nm (sh, 4.29); 222 (4.44); 294 (3.99); 360 (4.00); 392 (4.00); 458 (sh, 2.94).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 192 nm (4.64); 210 (sh, 4.52); 220 (sh, 4.48); 224 (sh, 4.47); 234 (sh, 4.44); 240 (sh, 4.42); 294 (4.70); 362 (4.56).

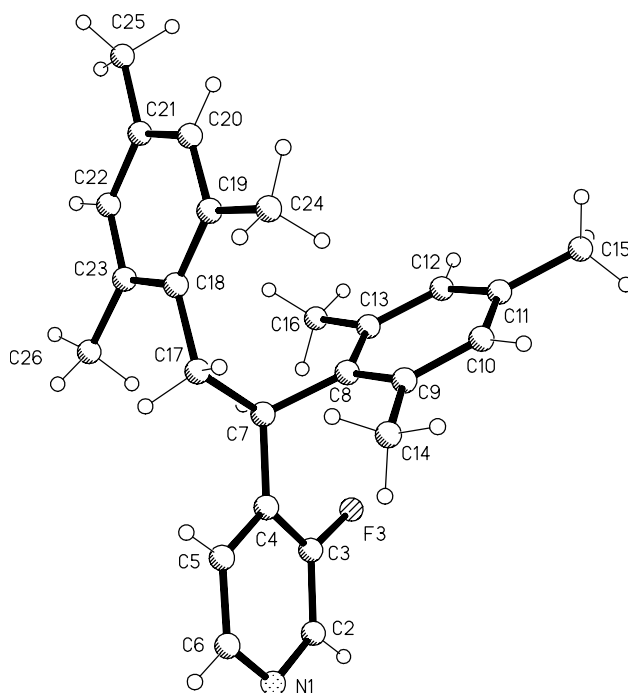
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3444 cm⁻¹ (w); 3434 (w); 3427 (w); 3050 (w); 1665 (s); 1630 (vs); 1570 (s); 1540 (s); 1536 (s); 1509 (m); 1497 (m); 1459 (m); 1434 (m); 1401 (m); 1372 (m); 1361 (m); 1323 (s); 1309 (s); 1272 (m); 1264 (m); 1204 (s); 1177 (m); 1113 (w); 1086 (w); 949 (w); 934 (w); 925 (w); 834 (w); 821 (w); 807 (w); 798 (w); 763 (w); 757 (w); 693 (w); 684 (w); 611 (w); 569 (w); 506 (w); 429 (w).

C ₁₂ H ₁₄ N ₅ O ₄ I ₃ (673.0)	ber.:	C 21.42	H 2.09	N 10.41
	gef.:	C 21.50	H 1.72	N 10.25

Die Elementaranalysen von Verbindungen **221** und **222** sind wenig befriedigend, da vermutlich beide Verbindungen zu geringen Teilen mit der jeweils anderen Verbindung verunreinigt sind.

8. Röntgenstrukturanalysen

8.1 Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **55**



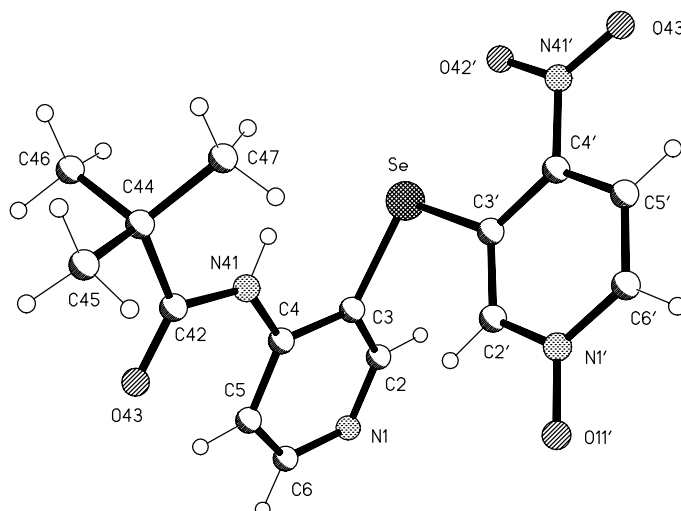
Kristalldaten und Strukturverfeinerung: Raumgruppe monoklin $C2/c$; $a = 2794.7(2)$, $b = 885.21(5)$, $c = 2150.13(10)$ pm; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 130.505(4)^\circ$; $V = 4.0444(4)$ nm³; $Z = 8$; $T = -100$ °C; Ein prismenförmiger Kristall $0.92 \times 0.60 \times 0.48$ mm wurde in Inertöl (Typ RS3000, Fa. Riedel de Haen) montiert. Auf einem Siemens-P4-Diffraktometer wurden 7065 Intensitäten ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $3.05 \leq \theta \leq 25^\circ$), davon 3559 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0201$) gemessen und 3559 für alle Berechnungen verwendet. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf F^2 verfeinert. (Programm SHELXL-93). Wasserstoffatome wurden mit einem Riding bzw. bei Methylgruppen mit einem Rigid-Modell berücksichtigt. $w(RF^2) = 0.0983$ mit konventionellem $R(F) = 0.0377$ für 250 Parameter, max $\Delta\rho$ 196 enm⁻³.

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) x, y, z, U_{eq} :
 N1 2395.7(7), 6392(2), 1992.1(8), 49.1(4); C2 2188.8(8), 5716(2), 2331.1(10), 43.8(4); C3 2588.2(7), 5220(2), 3127.9(9), 32.9(4); C4 3232.0(7), 5377(2), 3636.4(9), 30.3(3); C5 3443.9(8), 6084(2), 3276.3(9), 37.1(4); C6 3016.0(8), 6559(2), 2471.8(10), 45.1(4); F3 2330.7(4), 4543.0(11), 3415.1(5), 41.0(2); C7 3645.4(6), 4728(2), 4495.3(8), 27.7(3); C8 3496.9(6), 5343(2), 5019.1(8), 27.5(3); C9 3516.7(7), 6894(2), 5170.1(9), 31.8(3); C10 3387.7(7), 7377(2), 5663.0(9), 36.8(4); C11 3238.1(7), 6387(2), 6012.1(9), 36.9(4); C12 3213.7(7), 4864(2),

5848.0(9), 35.2(4); C13 3339.0(6), 4319(2), 5360.3(8), 29.6(3); C14 3675.5(8), 8095(2), 4827.8(10), 42.9(4); C15 3104.4(8), 6948(2), 6545.2(11), 49.6(5); C16 3295.6(8), 2636(2), 5217.1(10), 38.3(4); C17 4355.7(7), 4769(2), 4941.1(9), 33.0(4); C18 4736.0(6), 3696(2), 5661.9(9), 32.2(4); C19 5081.8(6), 4210(2), 6469.8(9), 35.2(4); C20 5403.1(7), 3165(2), 7105.4(9), 40.3(4); C21 5400.8(7), 1630(2), 6976.9(10), 40.5(4); C22 5068.8(7), 1155(2), 6178.0(9), 39.0(4); C23 4739.4(7), 2152(2), 5522.7(9), 33.7(4); C24 5122.7(8), 5853(2), 6677.0(10), 48.3(4); C25 5748.5(9), 529(3), 7677.8(11), 56.4(5); C26 4380.6(8), 1528(2), 4669.4(10), 43.6(4)

Bindungslängen [pm]: N1-C6 133.0(2); N1-C2 133.1(2); C2-C3 137.5(2); C3-F3 135.5(2); C3-C4 137.7(2); C4-C5 139.2(2); C4-C7 151.8(2); C5-C6 138.3(2); C7-C8 153.1(2); C7-C17 154.6(2); C8-C9 140.3(2); C8-C13 140.5(2); C9-C10 139.0(2); C9-C14 151.4(2); C10-C11 138.4(2); C11-C12 138.4(2); C11-C15 150.2(2); C12-C13 139.0(2); C13-C16 151.0(2); C17-C18 151.4(2); C18-C23 140.1(2); C18-C19 140.6(2); C19-C20 139.1(2); C19-C24 150.4(3); C20-C21 138.6(3); C21-C22 138.5(2); C21-C25 150.4(2); C22-C23 138.8(2); C23-C26 151.2(2).

Bindungswinkel [°]: C6-N1-C2 115.88(14); N1-C2-C3 122.4(2); F3-C3-C2 117.88(14); F3-C3-C4 119.31(13); C2-C3-C4 122.8(2); C3-C4-C5 114.34(13); C3-C4-C7 119.82(13); C5-C4-C7 125.76(13); C6-C5-C4 119.9(2); N1-C6-C5 124.7(2); C4-C7-C8 113.87(11); C4-C7-C17 113.68(12); C8-C7-C17 112.84(11); C9-C8-C13 119.25(13); C9-C8-C7 121.97(13); C13-C8-C7 118.78(13); C10-C9-C8 119.10(14); C10-C9-C14 117.25(14); C8-C9-C14 123.65(13); C11-C10-C9 122.6(2); C10-C11-C12 117.44(14); C10-C11-C15 121.1(2); C12-C11-C15 121.4(2); C11-C12-C13 122.4(2); C12-C13-C8 119.25(14); C12-C13-C16 118.01(14); C8-C13-C16 122.75(13); C18-C17-C7 112.63(12); C23-C18-C19 119.01(14); C23-C18-C17 119.40(13); C19-C18-C17 121.59(14); C20-C19-C18 119.1(2); C20-C19-C24 118.40(14); C18-C19-C24 122.53(14); C21-C20-C19 122.7(2); C22-C21-C20 117.3(2); C22-C21-C25 121.5(2); C20-C21-C25 121.3(2); C21-C22-C23 122.3(2); C22-C23-C18 119.73(14); C22-C23-C26 118.6(2); C18-C23-C26 121.64(14).

8.2 Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **184**

Kristalldaten und Strukturverfeinerung: Raumgruppe monoklin $P2_1/c$; $a = 595.2(2)$, $b = 1844.6(6)$, $c = 1482.5(5)$ pm; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 94.52(3)^\circ$; $V = 1.6225(9)$ nm³; $Z = 4$; $T = -130^\circ\text{C}$; Ein nadelförmiger Kristall $0.77 \times 0.15 \times 0.15$ mm wurde in Inertöl (Typ RS3000, Fa. Riedel de Haen) montiert. Auf einem Stoe-STADI4-Diffraktometer wurden 2963 Intensitäten ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $3.43 \leq \theta \leq 25.03^\circ$) von 2848 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0255$) gemessen und 2843 für alle Berechnungen verwendet. Eine Absorptionskorrektur wurde mit Hilfe von psi-scans durchgeführt. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf F^2 verfeinert. (Programm SHELXL-93). Wasserstoffatome wurden mit einem Riding bzw. bei Methylgruppen mit einem Rigid-Modell berücksichtigt bzw. frei verfeinert (N41-H). $w(\text{RF}^2) = 0.0760$ mit konventionellem $R(\text{F}) = 0.0388$ für 223 Parameter, $\max \Delta\rho$ 376 e.nm⁻³.

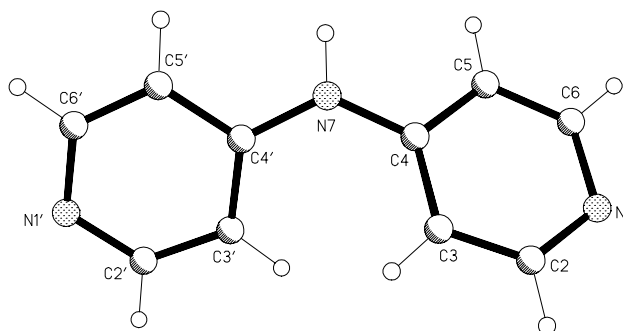
Die Pyridinringebenen schließen einen Winkel von $81.96(11)^\circ$ ein. Die Propionamidgruppe bildet mit der Ebene des Pyridinringes N1-C6 einen Winkel von $8.77(22)^\circ$ ein, N41 ist sp^2 -hybridisiert, wie man dem Winkel C42-N41-C4 ($128.5(3)^\circ$) und den Bindungslängen C4-N41 ($139.3(5)$ pm) und (N41-C42 $137.9(5)$ pm) entnehmen kann, d.h. das π -System erstreckt über über den Pyridinring und die Amidgruppe. Die Nitrogruppe schließt mit Ebene des Pyridinringes N1' - C6' einen Winkel von $3.09(0.59)^\circ$ ein. Gleichzeitig ist die Bindung C4' sp^2 -N41' sp^2 mit $145.4(5)$ pm länger als zu erwarten (140 pm), d. h. trotz der sterischen Möglichkeit aufgrund seiner Planarität und der quasi-Doppelbindung N1'=O11' (N1'-O11' $129.4(4)$ pm) ist das hier behandelte 4-Nitro-pyridin-1-oxid-system keinesfalls als chinoides System aufzufassen. Für Vergleichsbindungs-längen siehe Lit.^[146].

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) x, y, z, U_{eq} :

N1 4380(6), 1661(2), -218(2), 28.1(8); C2 3329(7), 1977(2), 434(3), 24.7(9); C3 4062(6), 1972(2), 1345(2), 19.2(8); C4 6029(7), 1579(2), 1618(2), 19.1(8); C5 7169(7), 1250(2), 945(3), 22.6(9); C6 6281(7), 1309(2), 55(3), 26.4(9); N41 6712(6), 1539(2), 2538(2), 22.0(7); C42 8619(6), 1220(2), 2950(3), 18.5(8); O43 10038(5), 951.7(14), 2517(2), 25.1(6); C44 8728(6), 1206(2), 3983(2), 19.1(8); C45 1219(7), 1160(2), 4333(3), 28.4(9); C46 7519(7), 514(2), 4256(3), 25.7(9); C47 7663(7), 1871(2), 4385(3), 25.4(9); N1' 7046(5), 4068(2), 1944(2), 19.6(7); C2' 5827(6), 3447(2), 1863(2), 19.3(8); C3' 3882(6), 3348(2), 2298(2), 18.0(8); C4' 3213(6), 3921(2), 2829(2), 17.7(8); C5' 4454(7), 4555(2), 2904(3), 22.9(9); C6' 6362(7), 4623(2), 2455(3), 21.7(9); O11' 8878(5), 4124.9(15), 1533(2), 27.5(6); N41' 1210(5), 3876(2), 3327(2), 21.1(7); O42' 158(4), 3302.6(14), 3299(2), 25.4(6); O43' 672(5), 4407.0(15), 3758(2), 32.2(7); Se 2256.6(6), 2451.0(2), 2188.7(3), 19.4(1)

Bindungslängen [pm]: N1-C2 132.7(5); N1-C6 134.0(5); C2-C3 138.6(5); C3-C4 140.9(5); C3-Se 192.6(4); C4-C5 139.0(5); C4-N41 139.3(5); C5-C6 138.7(5); N41-C42 137.9(5); C42-O43 120.6(4); C42-C44 152.7(5); C44-C47 152.4(5); C44-C45 153.4(5); C44-C46 153.5(5); N1'-O11' 129.4(4); N1'-C6' 135.6(5); N1'-C2' 135.7(5); C2'-C3' 138.0(5); C3'-C4' 139.4(5); C3'-Se 191.8(4); C4'-C5' 138.3(5); C4'-N41' 145.4(5); C5'-C6' 136.7(5); N41'-O43' 122.5(4); N41'-O42' 122.8(4).

Bindungswinkel [°]: C2-N1-C6 115.4(3); N1-C2-C3 125.2(4); C2-C3-C4 118.3(4); C2-C3-Se 118.7(3); C4-C3-Se 122.9(3); C5-C4-N41 123.9(3); C5-C4-C3 117.4(3); N41-C4-C3 118.7(3); C6-C5-C4 118.6(4); N1-C6-C5 125.1(4); C42-N41-C4 128.5(3); O43-C42-N41 121.7(3); O43-C42-C44 123.4(3); N41-C42-C44 114.9(3); C47-C44-C42 113.1(3); C47-C44-C45 109.4(3); C42-C44-C45 107.7(3); C47-C44-C46 110.4(3); C42-C44-C46 107.1(3); C45-C44-C46 109.0(3); O11'-N1'-C6' 120.2(3); O11'-N1'-C2' 119.5(3); C6'-N1'-C2' 120.4(3); N1'-C2'-C3' 122.2(3); C2'-C3'-C4' 116.8(3); C2'-C3'-Se 120.7(3); C4'-C3'-Se 122.5(3); C5'-C4'-C3' 120.8(3); C5'-C4'-N41' 117.5(3); C3'-C4'-N41' 121.7(3); C6'-C5'-C4' 119.9(4); N1'-C6'-C5' 120.0(3); O43'-N41'-O42' 123.6(3); O43'-N41'-C4' 118.5(3); O42'-N41'-C4' 117.9(3); C3'-Se-C3 98.5(2).

8.3 Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **170**

Kristalldaten und Strukturverfeinerung: Raumgruppe orthorhombisch $Pca2_1$; $a = 1189.2(2)$, $b = 973.2(2)$, $c = 735.80(10)$ pm; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $V = 0.8516(3)$ nm³; $Z = 4$; Eine Bestimmung der absoluten Struktur der Verbindung war nicht möglich; $T = -130^\circ\text{C}$; Ein nadelförmiger Kristall $0.92 \times 0.60 \times 0.48$ mm wurde in Inertöl (Typ RS3000, Fa. Riedel de Haen) montiert. Auf einem Stoe-STADI4-Diffraktometer wurden 1632 Intensitäten ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $3.343 \leq \theta \leq 27.58^\circ$) davon 1060 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0233$) gemessen und 1055 für alle Berechnungen verwendet. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf F^2 verfeinert. (Programm SHELXL-93). Wasserstoffatome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt, das N7 gebundene Wasserstoffatom ist frei verfeinert. $w(RF^2) = 0.0859$ mit konventionellem $R(F) = 0.0394$ für 122 Parameter und 116 Restraints, $\max \Delta\rho$ 176 e.nm⁻³.

Der Interplanarwinkel zwischen den Pyridinringebenen beträgt $39.22(7)^\circ$.

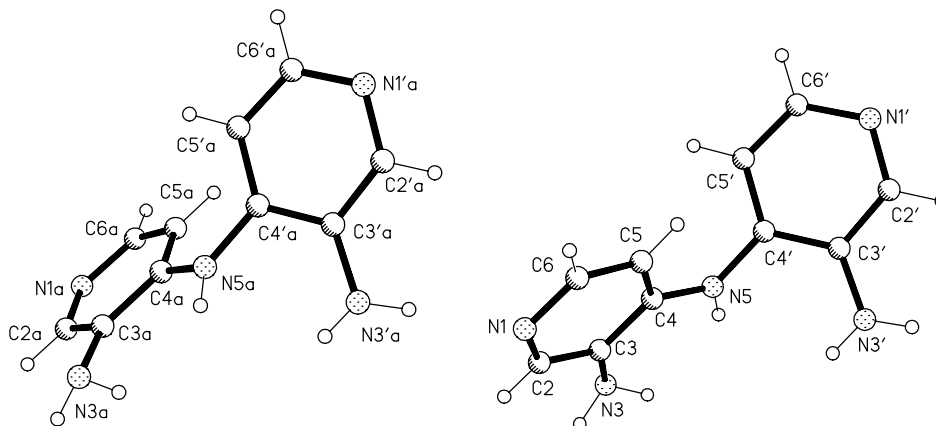
Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) x, y, z, U_{eq} :
N1 4012(2), 3961(2), 1092(3), 32.6(5); C2 3074(2), 4303(2), 1982(4), 31.0(6); C3 2796(2), 5609(2), 2561(3), 24.0(5); C4 3534(2), 6686(2), 2181(3), 19.8(5); C5 4530(2), 6349(2), 1279(3), 23.9(5); C6 4722(2), 5008(3), 775(4), 29.5(6); N1' 407.6(14), 10358(2), 3078(3), 26.5(5); C2' 399(2), 9083(2), 2428(4), 24.7(5); C3' 1326(2), 8237(2), 2285(3), 22.3(5); C4' 2370(2), 8738(2), 873(3), 20.4(5); C5' 2382(2), 10066(2), 3593(3), 22.1(5); C6' 1411(2), 10820(2), 3658(3), 25.4(5); N7 3370.8(14), 8036(2), 2713(3), 22.8(4).

Bindungslängen [pm]: N1-C2 133.6(3); N1-C6 134.3(3); C2-C3 138.1(3); C3-C4 139.6(3); C4-N7 138.4(3); C4-C5 139.6(3); C5-C6 137.6(3); N1'-C2' 132.9(3); N1'-C6' 134.5(3); C2'-C3' 138.0(3); C3'-C4' 140.1(3); C4'-N7 137.8(3); C4'-C5' 139.7(3); C5'-C6' 136.9(3)

Bindungswinkel [$^\circ$]: C2-N1-C6 114.9(2); N1-C2-C3 125.5(2); C2-C3-C4 118.6(2); N7-C4-C3 124.5(2); N7-C4-C5 118.4(2); C3-C4-C5 116.9(2); C6-C5-C4 119.4(2); N1-C6-C5 124.6(2);

C2'-N1'-C6' 115.6(2); N1'-C2'-C3' 125.3(2); C2'-C3'-C4' 118.4(2); N7-C4'-C5' 118.8(2); N7-C4'-C3' 124.5(2); C5'-C4'-C3' 116.6(2); C6'-C5'-C4' 120.0(2); N1'-C6'-C5' 124.0(2); C4'-N7-C4 128.0(2).

8.4 Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **197**



Kristalldaten und Strukturverfeinerung: Raumgruppe Triklin $\bar{P}1$; $a = 888.3(2)$, $b = 1005.7(2)$, $c = 1175.3(3)$ pm; $\alpha = 75.470(10)$, $\beta = 80.460(10)$, $\gamma = 66.290(10)^\circ$; $V = 0.9281(4)$ nm³; $Z = 4$, davon zwei unabhängig; $T = -130$ °C; Ein prismenförmiger Kristall $0.81 \times 0.42 \times 0.38$ mm wurde in Inertöl (Typ RS3000, Fa. Riedel de Haen) montiert. Auf einem Stoe-STADI4-Diffraktometer wurden 3486 Intensitäten ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $3.16 \leq \theta \leq 27.07^\circ$) davon 3282 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0063$) gemessen und 3268 für alle Berechnungen verwendet. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf F^2 verfeinert. (Programm SHELXL-93). Wasserstoffatome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt, die N-gebundenen Wasserstoffatome an N3, N3', N3a und N3'a sind frei verfeinert. $w(RF^2) = 0.0961$ mit konventionellem $R(F) = 0.0388$ für 295 Parameter und 294 Restraints, max $\Delta\rho$ 365 e.nm⁻³.

Die Pyridinringebenen schließen einen Winkel von $62.70(5)^\circ$ bzw. $55.25(5)^\circ$ für das mit "a" gekennzeichnete System ein.

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) x, y, z, U_{eq} :

N1 8805(2), 4219.4(14), 7119.6(12), 26.6(3); C2 8116(2), 4293(2), 6160.8(14), 24.3(3); C3 7681(2), 5488(2), 5222.3(13), 20.5(3); C4 7964(2), 6753(2), 5283.9(13), 19.9(3); C5 8671(2), 6683(2), 6277.1(13), 23.5(3); C6 9071(2), 5425(2), 7152.6(14), 26.4(4); N1' 7843(2), 12039.8(14), 4442.2(12), 27.4(3); C2' 8695(2), 11264(2), 3619.6(13), 23.2(3); C3' 8681(2),

9909(2), 3544.3(13), 19.7(3); C4' 7701(2), 9320(2), 4402.8(13), 20.2(3); C5' 6813(2), 10114(2), 5271.1(14), 25.0(3); C6' 6915(2), 11452(2), 5253.4(14), 27.5(4); N5 7600(2), 7969.7(13), 4357.7(11), 21.6(3); N3 6948(2), 5447.7(15), 4280.9(12), 25.5(3); N3' 9525(2), 9232.0(14), 2601.6(11), 20.9(3); N1a 2495(2), -86.6(15), 11460.4(12), 26.3(3); C2a 4023(2), -1107(2), 11611.1(13), 23.4(3); C3a 5417(2), -805(2), 11572.7(12), 19.1(3); C4a 5228(2), 696(2), 11368.4(12), 18.9(3); C5a 3642(2), 1760(2), 11197.8(13), 22.6(3); C6a 2345(2), 1324(2), 11252.1(14), 24.8(3); N1'a 6735(2), 5171.4(14), 11326.6(12), 28.1(3); C2'a 7670(2), 4348(2), 10553.4(14), 25.7(3); C3'a 7619(2), 3008(2), 10457.8(13), 21.3(3); C4'a 6542(2), 2480(2), 11271.8(13), 20.3(3); C5'a 5548(2), 3337(2), 12068.8(14), 24.5(3); C6'a 5675(2), 4664(2), 12062.3(14), 27.1(4); N5a 6590(2), 1053.3(13), 11277.7(11), 21.4(3); N3a 6960(2), -1977.2(14), 11777.4(12), 22.3(3); N3'a 8662(2), 2221.0(15), 9630.3(12); 26.1(3).

Bindungslängen [pm]: N1-C6 133.5(2); ; N1-C2 134.2(2); C2-C3 138.3(2); C3-N3 139.0(2); C3-C4 141.2(2); C4-N5 138.5(2); C4-C5 138.9(2); C5-C6 137.6(2); N1'-C2' 133.3(2); N1'-C6' 133.7(2); C2'-C3' 139.3(2); C3'-N3' 139.5(2); C3'-C4' 139.6(2); C4'-C5' 139.2(2); C4'-N5 141.1(2); C5'-C6' 137.9(2); N1a-C6a 133.3(2); N1a-C2a 134.0(2); C2a-C3a 138.0(2); C3a-C4a 141.2(2); C3a-N3a 141.2(2); C4a-N5a 137.5(2); C4a-C5a 139.4(2); C5a-C6a 137.6(2); N1'a-C2'a 133.3(2); N1'a-C6'a 133.7(2); C2'a-C3'a 139.9(2); C3'a-N3'a 138.9(2); C3'a-C4'a; 140.1(2); C4'a-C5'a 138.5(2); C4'a-N5a 141.6(2); C5'a-C6'a 138.2(2).

Bindungswinkel [°]: C6-N1-C2 115.80(13); N1-C2-C3 125.76(14); C2-C3-N3 120.72(13); C2-C3-C4 117.27(14); N3-C3-C4 121.98(14); N5-C4-C5 122.70(13); N5-C4-C3 120.10(13); C5-C4-C3 117.15(14); C6-C5-C4 120.51(14); N1-C6-C5 123.5(2); C2'-N1'-C6' 116.57(13); N1'-C2'-C3' 125.09(14); C2'-C3'-N3' 120.80(13); C2'-C3'-C4' 117.15(14); N3'-C3'-C4' 121.91(13); C5'-C4'-C3' 118.36(13); C5'-C4'-N5 121.72(13); C3'-C4'-N5 119.91(13); C6'-C5'-C4' 119.41(14); N1'-C6'-C5' 123.42(14); C4-N5-C4' 123.19(12); C6a-N1a-C2a 116.01(13); N1a-C2a-C3a 125.28(14); C2a-C3a-C4a 117.83(14); C2a-C3a-N3a 120.20(13); C4a-C3a-N3a 121.93(13); N5a-C4a-C5a 122.98(13); N5a-C4a-C3a 119.91(13); C5a-C4a-C3a 117.00(13); C6a-C5a-C4a 119.93(14); N1a-C6a-C5a 123.9(2); C2'a-N1'a-C6'a 116.83(13); N1'a-C2'a-C3'a 124.91(14); N3'a-C3'a-C2'a 120.52(14); N3'a-C3'a-C4'a 122.65(14); C2'a-C3'a-C4'a 116.73(14); C5'a-C4'a-C3'a 118.75(14); C5'a-C4'a-N5a 123.19(14); C3'a-C4'a-N5a 117.96(13); C6'a-C5'a-C4'a 119.4(2); N1'a-C6'a-C5'a 123.3(2); C4a-N5a-C4'a 124.97(13).

9. Literaturverzeichnis

- [1] R. Raue, *Rev. Prog. Coloration*, **1984**, 14, 187.
- [2] A. E. Sigrist, C. Eckardt, J. Kaschi, E. Schmidt, *Ullmann's Encyclopedia Technical Chem.*, 3. Aufl., VCH, Weinheim, **1974**, Bd. 18, 153.
- [3] M. Maeda, *Laser Dyes*, Academic Press, Tokyo, **1984**.
- [4] K. H. Drexhage, *Topics Appl. Phys.*, **1973**, 1, 144.
- [5] R. Raue, H. Harnisch, *Heterocycles*, **1984**, 21, 167–173.
- [6] H. van den Bergh, *Chem. Britain*, **1986**, 22, 430–439.
- [7] H. Langhals, T. Portrava, *Chimia*, **1990**, 44, 62–67.
- [8] O.S. Wolfbeis, *Fiber Optic Fluorosensors in Analytical and Clinical Chemistry*, in *Molecular Luminescence Spectroscopy*, Methods and Applications, Ed. S.G. Schulmann, John Wiley, New York, 129.
- [9] H. Hartmann, *Chimia*, **1994**, 48, 512–514.
- [10] R. Humphry-Baker, M. Grätzel, R. Steiger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 847–848.
- [11] R. Humphry-Baker, Y. Moroi, M. Grätzel, E. Pelizzetti, P. Tundo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 3689–3692.
- [12] D. F. Duxbury, *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 381–433.
- [13] F. P. Schäfer (Hrg.), *Topics in Appl. Chem.*, Vol.1, *Dye Lasers*, Springer Verlag, Berlin, 2.Aufl., **1977**.
- [14] R. Sens, *Dissertation*, Universität-Gesamthochschule Siegen, **1984**.
- [15] L. Eggers, *Dissertation*, Techn. Universität Braunschweig, **1993**.
- [16] L. Eggers, W. Grahn, B. Knieriem, P. G. Jones, A. Chrapkowski, *Angew. Chem.*, **1994**, 106, 903–906. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1994**, 33, 863.
- [17] E. Kopp, M. Strell, *Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges.*, **1962**, 295, 99–106.
- [18] L. Eggers, W. Grahn, *Synthesis*, **1996**, 763–768.
- [19] A. Chrapkowski, *Diplomarbeit*, Techn. Universität Braunschweig, **1993**.
- [20] T. Talik, S. Talik, *Rocz. Chem.*, **1964**, 38, 777–781.
- [21] T. Talik, S. Talik, *Bull. Acad. Pol. Sci., Sehr. Sci. Chim.*, **1968**, 16, 1–5.
- [22] M. Bellas, H. Suschitzky, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 2096–2100.
- [23] Aldrich-Chemie, *Katalog, Handbuch, Feinchemikalien*, Aldrich-Chemie GmbH & Co. KG, Steinheim, Deutschland, **1994–1995**.
- [24] A. Roe, G. F. Hawkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, 6, 2443–2444.

- [25] J. W. Clark-Lewis, R. P. Singh, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 2379–2382.
- [26] R. M. Johnson, *J. Chem. Soc. B*, **1966**, 1058–1061.
- [27] E. Ochiai, *J. Org. Chem.*, **1953**, 18, 534–551.
- [28] O. Bremer, *Liebigs Ann. Chem.*, **1937**, 529, 290–298.
- [29] S. Kruger, F. G. Mann, *J. Org. Chem.*, **1955**, 20, 2755–2763.
- [30] O. Bremer, *Liebigs Ann. Chem.*, **1935**, 518, 275–289.
- [31] E. Koenigs, K. Freter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1924**, 57, 1187–1192.
- [32] E. Koenigs, A. Fulde, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1927**, 60, 2106–2111.
- [33] K. Smith, D. Anderson, I. Matthews, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 662–665.
- [34] A. D. Dunn, R. Norrie, *J. Heterocyclic Chem.*, **1987**, 24, 85–89.
- [35] A. J. Saggiomo, P. N. Craig, M. Gordon, *J. Org. Chem.*, **1958**, 23, 1906–1909.
- [36] J.-L. Bettiol, R. J. Sundberg, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 814–816.
- [37] A. Streitwieser Jr., C. H. Heathcock, *Organische Chemie*, VCH, Weinheim, 1. Aufl, 2. Nachdruck, **1990**.
- [38] M. Kato, A. Ouchi, A. Yoshikoshi, *Chemistry Letters*, **1984**, 1697–1700.
- [39] D. L. Comins, A. H. Abdullah, *J. Org. Chem.*, **1982**, 47, 4315–4319.
- [40] D. L. Comins, N. B. Mantlo, *J. Heterocyclic Chem.*, **1983**, 20, 1239–1243.
- [41] L.N. Pridgen, *J. Heterocyclic Chem.*, **1975**, 12, 443–444.
- [42] F. F. Duarte, F. D. Popp, A. J. Holder, *J. Heterocyclic Chem.*, **1993**, 30, 893–896.
- [43] T. L. Gilchrist, *Heterocyclenchemie*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [44] T. Eicher, S. Hauptmann, *Chemie der Heterocyclen*, G. Thieme, Stuttgart, **1994**.
- [45] L. Eggers, *Diplomarbeit*, Techn. Univ. Braunschweig, **1990**.
- [46] W. Herz, K. Murty, *J. Org. Chem.*, **1960**, 25, 2242–2245.
- [47] H. Bojarska-Dahlig, *Rocz. Chem.*, **1956**, 30, 475–482.
- [48] K. Schofield, *Heteroaromatic Nitrogen Compounds, Pyrroles and Pyridines*, Butterworth & Co LTD, London, **1967**, 170–171.
- [49] J. A. Zoltewicz, G. Grahe, C.L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 5501–5505.
- [50] H. W. Gschwend, H. R. Rodriguez, *Org. React.*, **1979**, 26, 1–360.
- [51] G. Quéguinier, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1996**, 105, 701–710.
- [52] F. Marsais, G. Quéguinier, *Tetrahedron*, **1983**, 39, 2009–2021.
- [53] V. Snieckus, *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 879–933.
- [54] J. Verbeek, L. Brandsma, *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 3857–3859.
- [55] A. I. Meyers, R. A. Gabel, *Heterocycles*, **1978**, 11, 133–141.

- [56] F. V. Scalzi, N. F. Golob, *J. Org. Chem.*, **1971**, 36, 2541–2542.
- [57] R. F. Francis, J. T. Wisener, J. M. Paul, *Chem. Comm.*, **1971**, 1420.
- [58] S. Gronowitz, E. Sandberg, *Ark. Kemi.*, **1970**, 32, 249–268.
- [59] H. Nerenz, *Dissertation*, Techn. Universität Braunschweig, **1996**.
- [60] J. A. Turner, *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 3401–3408.
- [61] C. S. Giam, J. L. Stout, *Chem. Commun.*, **1969**, 169.
- [62] R. F. Francis, W. Davis, J. T. Wisener, *J. Org. Chem.*, **1974**, 39, 59–62.
- [63] H. Gilman, H. Smith Broadbent, *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, 70, 2809–2811.
- [64] C. K. McGill, A. Rappa, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **1988**, 44, 1–79.
- [65] D. L. Commins, S. O’Conner, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **1988**, 44, 199–267.
- [66] H. C. van der Plas, *Ring Transformations of Heterocycles*, Vol. 2, p 116, Academic Press, New York, **1973**.
- [67] G. Quéguinier, *Vortrag beim XVIIth European Colloquium on Heterocyclic Chemistry*, Regensburg, Deutschland, **1996**.
- [68] G. W. Gribble, M. G. Saulnier, *Heterocycles*, **1993**, 35, 151–169.
- [69] F. Effenberger, W. Daub, *Chem. Ber.*, **1991**, 124, 2119–2125.
- [70] E. J. Corey, S. G. Pyne, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 24, 3291–3294.
- [71] G. Quéguinier, F. Marsais, V. Snieckus, J. Epszatajn, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **1991**, 52, 187–297.
- [72] L. Brandsma, H. D. Verkruijsse, *Preparative Polar Organometallic Chemistry*, Springer Verlag Berlin, **1987**.
- [73] M. Bellas, H. Suschitzky, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 2096–2100.
- [74] A. W. van der Made, R. H. van der Made, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 1262–1263.
- [75] D. J. Cram, A. C. Day, *J. Org. Chem.*, **1966**, 31, 1227–1232.
- [76] D. W. Slocum, C. A. Jennings, *J. Org. Chem.*, **1976**, 41, 3653–3664.
- [77] J. N. Reed, V. Snieckus, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 24, 3795–3798.
- [78] W.-L. Chia, M.-J. Shiao, *Tetrahedron Lett.*, **1991**, 32, 2033–2034.
- [79] T.-L. Shing, W.-L. Chia, M.-J. Shiao, T.-Y. Chau, *Synthesis*, **1991**, 849–850.
- [80] B. J. Wakefield, *Organolithium Methods*, Academic Press, London, **1988**, 21ff.
- [81] M. Mallet, G. Quéguinier, *Tetrahedron*, **1982**, 38, 3035–3042.
- [82] H. Gilman, S. M. Spatz, *J. Org. Chem.*, **1951**, 16, 1485–1494.
- [83] Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, 4.Aufl., 13/2a, 75, 126 ff., Thieme-Verlag, Stuttgart, **1973**

- [84] J. Overhoff, W. Proost, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1938**, 57, 179–184.
- [85] W. Proost, J. P. Wibaut, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1940**, 59, 971–977.
- [86] J. P. Wibaut, H. P. G. van der Voort, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1952**, 84, 798–804.
- [87] R. C. Ronald, M. R. Winkle, *Tetrahedron*, **1983**, 39, 2031–2041.
- [88] M. R. Winkle, R. C. Ronald, *J. Org. Chem.*, **1982**, 47, 2101–2108.
- [89] J. Auerbach, S. M. Weinreb, *J. C. S. Chem. Comm.*, **1974**, 298–299.
- [90] D. Milstein, J. K. Stille, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 4993–4999.
- [91] G. Quéguinier, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1996**, 105, 701–710.
- [92] D. Peters, A.-B. Hörnfeldt, S. Gronowitz, *J. Heterocyclic Chem.*, **1990**, 27, 2165–2173.
- [93] J. P. Wibaut, J. Overhoff, H. Geldof, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1935**, 54, 807–812.
- [94] F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.*, **1988**, 21, 456–463.
- [95] A. Fischer, M. J. King, F. P. Robinson, *Can. J. Chem.*, **1978**, 56, 3072–3077.
- [96] J. W. Hey, J. P. Wibaut, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1953**, 72, 522–526.
- [97] J. P. Wibaut, J. W. Hey, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1953**, 72, 513–521.
- [98] H. Zimmer, D. K. George, *Chem. Ber.*, **1956**, 89, 2285–2287.
- [99] M. J. S. Dewar, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 2329–2334.
- [100] A. E. Tchitchibabine, *Bull. Soc. Chim.*, **1936**, 5, 762–779.
- [101] H. Gilman, A. H. Haubein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1944**, 66, 1515–1516.
- [102] B. Prijs, A. H. Lutz, H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta*, **1948**, 31, 571–577.
- [103] H. Gilman, H. Smith Broadbent, *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, 70, 2809–2810.
- [104] O. F. Beumel Jr., W. N. Smith, B. Rybalka, *Synthesis*, **1974**, 43–45.
- [105] M. A. J. Miah, V. Snieckus, *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 5438–5440.
- [106] M. S. Newman, H. A. Karnes, *J. Org. Chem.*, **1966**, 31, 3980–3984.
- [107] C. Hansch, W. Carpenter, J. Todd, *J. Org. Chem.*, **1958**, 23, 1924–1926.
- [108] F. Beaulieu, V. Snieckus, *Synthesis*, **1992**, 112–118.
- [109] C. Coudret, *Synth. Commun.*, **1996**, 26, 3543–3547.
- [110] A. D. Wolfe, *Biochemistry*, **1972**, 11, 1569–1572.
- [111] F.P. Schäfer, *Angew. Chem.*, **1970**, 82, 25–41, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 9.
- [112] T. Güngör, F. Marsais, G. Quéguinier, *Synthesis*, **1982**, 499–500.
- [113] L. Estel, F. Marsais, G. Quéguinier, *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 2740–2744.
- [114] J. Malm, B. Rehn, A.-B. Hörnfeldt, S. Gronowitz, *J. Heterocyclic Chem.*, **1994**, 31, 11–15.
- [115] J. Epzstajn, Z. Berski, J. Z. Brzezinski, A. Józwiak, *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 21, 4739–4742.

- [116] J. Epzstajn, A. Bieniek, J. Z. Brzezinski, A. Józwiak, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 24, 4735–4738.
- [117] Verordnung zum Schutz vor gefährlichen Stoffen vom **26.10. 1993** (GefStoffV, BGBl. I S. 1782) mit Änderungsverordnungen bis 12.6.1998, GefStoffV § 15a (1) und GefStoffV § 35 (3).
- [118] H. Zollinger, *Color Chemistry*, VCH, Weinheim, 2. Aufl. **1991**.
- [119] *Colour Index*, 3. Aufl, Soc. Dyers Colourists, Bradford, and Am. Ass. Text. Chem. Colourists, Research Triangle Parc, NC., **1971–1982**.
- [120] S. Granick, L. Michaelis, M. P. Schunert, *J. Am. Soc.*, **1940**, 62, 1802–1810.
- [121] I. H. Leubner, *J. Org. Chem.*, **1973**, 38, 1098–1102.
- [122] A. S. Katner, R. F. Brown, *J. Heterocyclic Chem.*, **1990**, 27, 563–565.
- [123] J. Malm, B. Rehn, A.-B. Hörnfeldt, S. Gronowitz, *J. Heterocyclic Chem.*, **1994**, 31, 11–15.
- [124] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, 101. Aufl., **1995**, 566.
- [125] E. Koenigs, G. Jung, *J. f. prakt. Chem.*, **1933**, 137, 141–156.
- [126] J. Falbe, M. Regitz (Hrsg.), *Römpps Chemie Lexikon*, 9. Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart, **1993**.
- [127] J. Fabian, H. Hartmann, *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer Verlag, Berlin, **1980**, 80–88.
- [128] R. H. Sprague, L. G. Brooker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1937**, 59, 2697–2699.
- [129] G. S. Levinson, W.T. Simpson, W. Curtis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 4314–4320.
- [130] I. H. Leubner, *Org. Magn. Reson.*, **1974**, 6, 253–258.
- [131] I. H. Leubner, J. Dehler, G. Scheibe, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, **1968**, 72, 1133–1140.
- [132] J. Griffiths in *Modern Colorants*, Ed. A. T. Peters, H. S. Freemann, Blackie Academic and Professional, Glasgow, **1995**, 40–62.
- [133] O. Neunhöffer, P. Heitmann, *Chem. Ber.*, **1959**, 92, 245–251.
- [134] W. Lüttke, B. Knieriem, *pers. Mitteilung an W. Grahn*, **1988**.
- [135] C. Kuhn, H. Kuhn, *Synthetic Metals*, **1995**, 8, 173–181.
- [136] PPP: Pariser-Parr-Pople-Berechnung von B. Knieriem, Göttingen, mit der PPP-Programm „PSCF3D” von Ulrich Wild, Zürich, Version **1993**, Parameter von R. Zahradnik und R. Gleiter. Pers. Mitt. an L. Eggers **1993**.

- [137] PPP-Rechnung: W. Lüttke, B. Knieriem, Göttingen, pers. Mitt., **1988**, an W. Grahn, Braunschweig.
- [138] R. Havemann, H. Pietsch, *Z. Physik Chem.*, **1959**, 210, 232–233.
- [139] H. A. Stuart, G. Klages, *Kurzes Lehrbuch der Physik*, Springer, Berlin, **1994**, 270.
- [140] G. Calzaferri, H. Gugger, S. Leutwyler, *Helv. Chim. Acta*, **1976**, 59, 1969–1987.
- [141] G. Weber, F. W. J. Teale, *Trans. Farad. soc.*, **1957**, 53, 646–655.
- [142] E. Pretsch, J. Seibl, W. Simon, T. Clerc, *Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, Springer Verlag, Berlin, 3. Aufl., **1990**.
- [143] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Thieme Verlag, Stuttgart, 2. Aufl., **1983**.
- [144] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, 3. Aufl., **1987**.
- [145] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH, Weinheim, **1988**.
- [146] P. Rademacher, *Strukturen organischer Verbindungen*, VCH, Weinheim, **1987**.
- [147] Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Dt. Verl. der Wiss., 16. Aufl, Berlin, **1986**, 331 ff..
- [148] H. J. den Hertog, J. Overhoff, W. Beers, J. de Bruyn, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1950**, 69, 468.
- [149] R. M. Johnson, *J. Chem. Soc. B*, **1966**, 1058–1061.
- [150] M. J. Pieterse, H. J. den Hertog, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1961**, 80, 1376–1061.
- [151] W. L. Semon und V. R. Damerell, *Organic Syntheses*, Coll. Vol. II, John Wiley and Sons, Inc., New York, **1943**, 204f..
- [152] M. P. Cava, B. Weinstein, *J. Org. Chem.*, **1958**, 23, 1616–1617.
- [153] C. Finkentey, E. Langhals, H. Langhals, *Chem. Ber.*, **1983**, 116, 2394–2397.
- [154] J. P. Wibaut, F. W. Broekmann, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1939**, 58, 884–894.
- [155] J. P. Yardley, H. Fletcher, 3rd, *Synthesis*, **1976**, 244.
- [156] T.L.Shing, W.-L. Chia, M. -J. Shiao, T.-Y-Chau, *Synthesis*, **1991**, 849–850.
- [157] D. L. Commins, E. D. Stroud, *J. Heterocyclic Chem.*, **1985**, 22, 1419–1420.
- [158] P. Zwart, J. P. Wibaut, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1955**, 74, 1081–1084.
- [159] E. Koenigs, G. Kinne, W. Weiß, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1924**, 56, 1172–1179.
- [160] E. Koenigs, M. Mielsds, H. Gurit, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1924**, 56, 1179–1187.
- [161] G. N. Walker, M. A. Moore, B. N. Weaver, *J. Org. Chem.*, **1961**, 26, 2740–2747.

Veröffentlichungen

W. Sander, G. Bucher, P. Komnick, J. Morawietz, P. Bubenitschek, P. G. Jones, A. Chrapkowski, *Chem. Ber.*, **1993**, 126, 2101–2109.

B. Riemer, A. Hassoun, J. Liebscher, P. G. Jones, A. Chrapkowski, *J. Heterocyclic Chem.*, **1993**, 1607–1611.

P. G. Jones, A. Chrapkowski, P. Boldt, J. Rase; *Z. Krist.*, **1993**, 126, 133–135.

P. G. Jones, A. Chrapkowski, P. Boldt, M. Blenkle, *Z. Krist.*, **1994**, 127, 908–909.

M. Pätzelt, G. Galley, P. G. Jones, A. Chrapkowski, *Tetrahedron Letters*, **1993**, 34, 5707–5710.

K. Krohn, K. Khanbabaee, U. Flörke, P. G. Jones, A. Chrapkowski, *Liebigs Ann. Chem.*, **1994**, 471–477.

J. Bohrisch, M. Pätzelt, J. Liebscher, P. G. Jones, A. Chrapkowski, *Heterocycles*, **1994**, 38, 1333–1338.

P. G. Jones, L. Ernst, K. Ibrom, A. Chrapkowski, R. H. Mitchell, G. J. Bodwell, *Z. Krist.*, **1994**, 209, 464–465.

L. Eggers, W. Grahn, W. Lüttke, B. Knieriem, P. G. Jones, A. Chrapkowski, *Angew. Chem.*, **1994**, 106, 903–906, *Int. Ed.*, **1994**, 33, 863–866.

L. Dähne, W. Grahn, P. G. Jones, A. Chrapkowski, *Z. Krist.*, **1994**, 209, 514–514.

A. Pawlik, W. Grahn, A. Reisner, P. G. Jones, L. Ernst; *Angew. Chem.*, **1994**, 106, 2058–2061, *Int. Ed.*, **1994**, 33, 1966–1969.

A. Blaschette, P. G. Jones, K. Linoh, I. Lange, M. Näveke, D. Henschel, A. Chrapkowski, *Z. Naturforsch.*, **1994**, 49b, 999–1011.

Veröffentlichungen

F. Hoffman, H. Hartung, W. Weissflog, P. G. Jones, A. Chrapkowski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1995**, 258; 61–71.

P. G. Jones, W. Grahn, A. Bahl, A. Reisner (geb. Chrapkowski), *Z. Krist.*, **1995**, 210, 229–230.

A. Bahl, W. Grahn, S. Stadler, F. Feiner, G. Bourhill, C. Bräuchle, A. Reisner, P. G. Jones, *Angew. Chem.*, **1995**, 107; 1587–1590, *Int. Ed.*, **1995**, 34, 1485–1488.

P. G. Jones, L. Ernst, A. Reisner, K. Ibrom; *Z. Kristallogr.*; **1995**; 210, 811–813.

H. -H. Johannes, W. Grahn, A. Reisner, P. G. Jones, *Tetrahedron Letters*, **1995**, 36, 7225–7228.

F. Hoffman, H. Hartung, W. Weissflog, P. G. Jones, A. Chrapkowski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1996**, 281; 205–214.

H. Nerenz, M. Meyer, W. Grahn, A. Reisner, F. Schmätzlin, S. Stadler, K. Meerholz, C. Bräuchle, P. G. Jones; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1998**, 437–448.

Tagungsbeiträge:

A. Reisner, W. Grahn: *Synthesis of Oxygen-Stable 3,6-Diaza-(thio)-xanthylum Dyes as New Heterocyclic Colorants via 4-Lithio-Pyridines*; Posterbeitrag auf dem XVIIth European Colloquium on Heterocyclic Chemistry 6.10. - 9.10. **1996**.

A. Reisner, J. Wichern, C. Ernst, P. Boldt, I. Ledoux-Rak, J. Zyss: *NLO-Chromophores Optimized for Applications*; Posterbeitrag auf dem Spring-Meeting der European Materials Research Society (EMRS) 01.06. - 04.06. **1999**.